

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 4 novembre 1906.*

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sesta nitrobijodobenzina. — La sesta nitrotribromobenzina ed alcuni suoi derivati.* Note del Socio G. KÖRNER e del dott. CONTARDI.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota IX del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

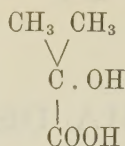
Colla presente ricerca noi ci eravamo proposti di studiare quale fosse l'effetto della luce sulle aldeidi e sui chetoni in presenza di acido cianidrico, se cioè la reazione fra queste sostanze andasse oltre alla formazione delle cianidrine e dei derivati immediati di queste ultime. Contro ogni nostra aspettativa le aldeidi si mostrarono assai indifferenti; la cianidrina dell'aldeide acetica resta inalterata alla luce anche in presenza di acido formico ed acetico.

Assai diverso invece è il contegno dell'acetone; in questo caso la luce determina un assai complicato processo, il di cui studio esauriente presenta difficoltà, che non siamo riusciti a superare del tutto.

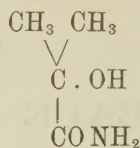
Acetone ed acido cianidrico.

Le sostanze che si formano per azione della luce sul miscuglio di acetone ed acido cianidrico diluito sono le seguenti. In quantità meno rile-

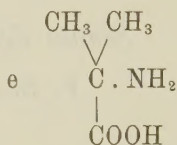
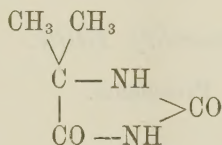
vante: l'acido  $\alpha$ -ossisobutirrico (acetónico) e la sua amide



e



in quantità prevalenti l'acetoniurea di Urech ed il corrispondente acido  $\alpha$ -aminoisobutirrico,

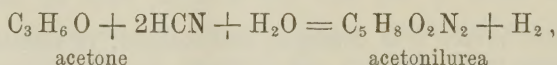


e poi, ma poco abbondantemente, ossalato ammonico. Oltre a questi corpi cristallini e ben definiti, si producono in notevoli quantità delle materie amorfe gombose, che non siamo riusciti a decifrare.

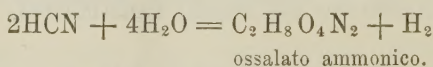
La formazione dell'amide e dell'acido ossisobutirrico si intende senza altro, questi corpi sono i successivi prodotti di idrolisi dell'acetoncianidrina; meno facile a comprendersi è invece la sintesi dell'acetoniurea o meglio dimetilidantoina. Questo composto è stato ottenuto per la prima volta dallo Urech (<sup>1</sup>), che lo ebbe facendo agire sull'acetone cianuro potassico contenente del cianato, in presenza di acido cloridrico; è da notarsi che col cianuro puro non si forma che l'acido acetónico e la diacetoncianidrina. Lo stesso autore lo ebbe poi ancora per azione del cianato potassico sull'acido  $\alpha$ -aminoisobutirrico. La sintesi dell'acetoniurea dall'acetone per azione simultanea degli acidi cianidrico e cianico si comprende facilmente coll'equazione di Urech:



Per intendere la formazione di questo composto nel nostro caso, cioè dall'acetone e dal solo acido cianidrico, bisogna invece ammettere che la luce determini un processo di ossidazione o meglio di disidrogenazione, che sarebbe rappresentabile con lo schema:



ed un simile processo di disidrogenazione si deve invocare pure per poter spiegare la sintesi dell'ossalato ammonico:

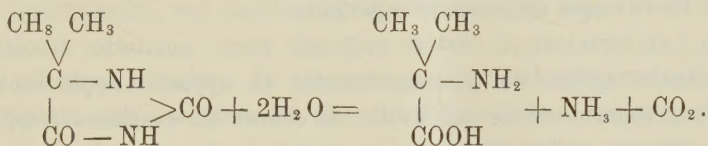


(<sup>1</sup>) Liebigs Annalen der Chemie, vol. 164, pag. 255 (1872).



Che la luce determini simili disidrogenazioni non è senza esempio, ma quasi sempre riesce difficile rendersi ragione del modo in cui l'idrogeno (che naturalmente non si libera) viene impiegato ed assorbito dall'insieme del processo. In questo caso potrebbe ammettersi che l'idrogeno venga tolto dall'acetone e noi non possiamo certamente escludere che fra i prodotti della reazione non sieno stati presenti l'alcool isopropilico o il pinacone.

Spiegata o per dir meglio resa meno oscura la formazione dell'acetoniurea, apparisce assai probabile, che quella dell'acido aminoisobutirrico sia dovuta all'idrolisi della prima:



Comunque siano da interpretarsi questi processi, apparisce senza dubbio interessante il fatto, che, per azione della luce, l'acetone con l'acido cianidrico in soluzione diluita diano origine ad un acido amidato; si sarebbe tentati a pensare che a simili processi potessero essere dovute le sintesi degli acidi amidati nelle piante, perchè sovente in esse si riscontra la presenza d'acido cianidrico anche libero. Giova però riflettere, per non lasciarsi sedurre da questo concetto, che le aldeidi ordinarie, le quali sono sostanze ben più importanti dell'acetone per la vita vegetale, si mostrano, come s'è detto, alla luce indifferenti per l'acido cianidrico. Non è però da escludersi che in alcuni casi la reazione fotochimica di cui si tratta possa avere qualche interesse per la fisiologia vegetale, e noi intendiamo estendere questi studi ad altre aldeidi come sarebbero quelle della serie del gliossal. Nel nostro caso attuale crediamo che la ragione del fenomeno sia da ricercarsi nella, certamente non spiegabile, tendenza dell'acetone a dare il composto ureico; la luce col favorire l'eliminazione dell'idrogeno rende possibile la sintesi anche col solo acido cianidrico.

Oltre ai composti cristallini ora indicati, si formano, come s'è detto, in quantità prevalenti sostanze gommose molto solubili nell'acqua, anzi addirittura deliquescenti, che per alcune loro proprietà chimiche e fisiche ricordano molto i peptoni naturali. Non vogliamo nascondere che da principio questi corpi hanno attirato in alto grado la nostra attenzione, ma infine abbiamo dovuto convincerci che essi non presentavano quell'importanza che sembravano meritare.

Che i prodotti ora menzionati siano dovuti all'insolazione, lo provano le esperienze fatte all'oscuro. Conservando al buio per molti mesi una soluzione acquosa di acetone ed acido cianidrico, non si forma che l'acetoniurina. Inoltre è da notarsi che la presenza anche di piccole quantità di acidi minerali impedisce l'azione della luce sull'acetone e l'acido cianidrico.

Le nostre esperienze vennero eseguite esponendo al sole durante i mesi estivo-autunnali in più riprese complessivamente circa 500 gr. di acetone sciolto in 7  $\frac{1}{2}$  litri d'acido cianidrico dal 3 al 4 %. Per effetto dell'insolazione il liquido si colora intensamente in bruno, fino ad assumere un colore quasi nero con deposito di materia carboniosa. S vaporandolo direttamente, si ottiene un abbondante residuo nero peccioso, semisolido.

Non daremo ora una particolareggiata descrizione della via seguita nell'analisi minuziosa e difficile del prodotto ottenuto; questa resta riserbata ad una estesa Memoria da pubblicarsi in altra parte; qui ci limiteremo a dare un assai breve cenno delle nostre esperienze.

Per l'elaborazione, il liquido originale venne anzitutto decolorato con nero animale agitando prolungatamente in apposito apparecchio. Fatto questo, per concentrazione nel vuoto, si ottiene un residuo sciropposo pure colorato, che per raffreddamento si rapprende in una massa gelatinosa. Nelle operazioni ben riuscite da ad es. 175 gr. di acetone se ne ebbero 135 di questo prodotto greggio.

Il primo trattamento conviene farlo con acido metilico; così si elimina in buona parte l'*ossalato ammonico*, che resta indisciolto.

La parte solubile portata a secco venne poi in soluzione acquosa agitata mediante un agitatore meccanico circa 20 volte con etere acetico.

Nell'estratto etero passano in questo modo segnatamente due sostanze, l'*acetoniurea* e l'*amide  $\alpha$ -ossisobutirrica*, che vennero separate da principio per cristallizzazione dall'acqua. La prima, purificata in fine dall'etere acetico, si presentò in grossi prismi fusibili a 174°, corrispondente in tutto alla descrizione che ne danno gli autori (1).

La seconda, la si ebbe dalle acque madri. Queste danno un residuo sciropposo, ma per conveniente trattamento con etere si ebbero da questo dei cristalli fusibili a 96° della composizione dell'amide suddetta. Questa sostanza fu a suo tempo descritta dal Pinner (2) che ne dette il punto di fusione a 98°. Per togliere ogni dubbio sulla sua identità, l'abbiamo saponificata con barite ed abbiamo così potuto trasformarla realmente nell'acido  $\alpha$ -ossisobutirrico. Lo sciroppo anzidetto, dopo la estrazione dell'amide di Pinner, ci dette parecchio da fare, ma con un paziente esame, per successivo trattamento con diversi solventi, potemmo infine convincerci che esso era formato in prevalenza dalle due sostanze menzionate. Vogliamo qui ancora accennare che l'amide  $\alpha$ -ossisobutirrica dà una intensa colorazione rosso-violetta colla potassa e solfato rameico (reazione del biureto) ciò che finora per le  $\alpha$ -ossiamidi, crediamo non sia stato notato.

Il liquido acquoso, dopo essere stato esaurito con etere acetico, concentrato nel vuoto e portato a secco, dà una massa gelatinosa, deliquescente.

(1) Vedi Beilstein, 2<sup>a</sup>. ediz., I, pag. 1312.

(2) A. Pinner, *Die Imidoäther*, Berlin, 1892, pag. 37.



Scaldata su lamina di platino dà l'odore di corna bruciate e lascia un abbondante residuo carbonioso; la sua soluzione acquosa dà inoltre un'assai intensa reazione biuretica. Trattandola a caldo con alcool assoluto si potè separare una parte insolubile da principio amorfa. Questa conteneva oltre ad ossalato ammonico ed acetonilurea, l'*acido  $\alpha$ -aminoisobutirrico*. La separazione di questi corpi presentò qualche difficoltà, che potè essere superata alternando opportunamente, quali solventi, l'alcool e l'acqua. Il detto acido si ebbe da quest'ultima in tavolette esagonali, che sublimano completamente senza fondere; ha un sapore intensamente dolce. Le sue proprietà corrispondevano perfettamente con quelle indicate dagli autori che ebbero a descriverlo <sup>(1)</sup>.

La soluzione alcoolica, da cui vennero separate le sostanze ora indicate, dà per trattamento con etere un abbondante precipitato caseoso, che venne filtrato, spremuto fra carta e seccato nel vuoto. Fu questa sostanza che destò il nostro interesse credendo potesse essere un prodotto complesso di condensazione dell'acido aminoisobutirrico. Essa è oltremodo deliquescente, dà la reazione del biureto e si scinde per idrolisi nel detto aminoacido.

Non descriveremo qui tutti i tentativi che abbiamo fatto per portarla ad uno stato di sufficiente purezza. Diremo soltanto che dopo avere eliminato l'acido aminoisobutirrico, che ancora conteneva mescolato, abbiamo tentato di ottenere un derivato benzoilico col metodo del Fischer <sup>(2)</sup>, ma senza effetto. Va notato che l'acido amidato suddetto dà invece facilmente un derivato benzoilico, che fonde circa a 203°, ma che per ora non abbiamo ulteriormente studiato. Per ultimo l'abbiamo trasformata nel sale rameico, trattandola in soluzione acquosa con l'idrato di rame, preparato dal solfato con idrato baritico col metodo del Heintz <sup>(3)</sup>. Questo modo di preparare i sali di rame degli aminoacidi e dei loro derivati è molto conveniente ed in altra occasione ci ha dato dei risultati assai soddisfacenti. Qui abbiamo ottenuto un liquido verde, che portato a secco ci dette un residuo vischioso dello stesso colore; trattato con alcool se ne scioglie la parte maggiore, la quale, liberata dal rame, si presentò sempre in forma sciropposa.

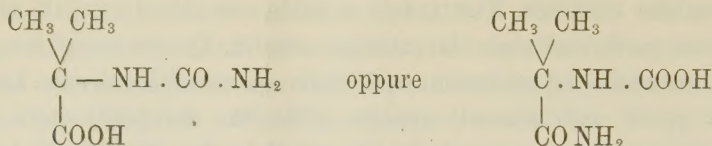
Questo sciroppo venne nuovamente precipitato con etere dalla sua soluzione alcoolica, ma anche così purificato dette in soluzione acquosa col metodo crioscopico un peso molecolare quasi uguale a quello dell'acido aminoisobutirrico. Non si tratta quindi di un prodotto di condensazione, è invece probabile che esso contenga qualche derivato di quest'acido, che non siamo riusciti ad ottenere allo stato puro.

<sup>(1)</sup> Vedi Beilstein, I vol., pag. 1198; Supplementband I, 660.

<sup>(2)</sup> *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine*, Berlin, 1906, pag. 166.

<sup>(3)</sup> L. Annalen de Chemie, 198, 49.

Non è improbabile si tratti di un prodotto di parziale idrolisi dell'acetilurea come sarebbero i seguenti:



dei quali il primo soltanto è noto ed è stato ottenuto dall'Urech <sup>(1)</sup>.

Infine diremo che nel liquido alcoolico etero, da cui venne separato per la prima volta il precipitato caseoso, di cui ora ci siamo occupati, è contenuto l'*acido α-ossisobutirrico*. Il residuo che rimane per svaporamento del solvente, è intensamente acido; venne liberato per trattamento con carbonato sodico ed etere da un po' d'amide che l'accompagnava, quindi purificato dall'etere petrolico ed infine per sublimazione. Il prodotto fondeva a 79° ed aveva tutte le proprietà volute dagli autori <sup>(2)</sup>.

Vogliamo anche questa volta ricordare con gratitudine l'aiuto che il dott. Egisto Parisani ebbe a prestarci durante questa assai difficile ricerca.

**Geodesia.** — *Confronto fra il valore assoluto della gravità determinato a Roma e quello recentemente determinato a Potsdam.*  
Nota del Corrispondente V. REINA.

Fin dal 1894 l'Istituto Geodetico Prussiano a Potsdam, per iniziativa del suo direttore prof. Helmert, aveva incominciata una lunga e paziente serie di ricerche, per determinare il valore assoluto della gravità. Affidata la esecuzione di tali ricerche alla valentia sperimentale dei prof. F. Kühnen e Ph. Furtwängler, questi le condussero felicemente a termine, e ne fecero oggetto di una recente voluminosa pubblicazione <sup>(3)</sup>.

Per studiare le differenze sistematiche inerenti ai singoli apparati ed aumentare la precisione dei risultati, insieme ai pendoli a reversione dell'Istituto, vennero usati anche gli apparati pendolari dell'Istituto Geografico Militare di Vienna e dell'Osservatorio astronomico di Padova. Vennero usate tutte le precauzioni insegnate dalla pratica sperimentale sia nel compiere le misure fondamentali (durata d'oscillazione e distanza dei coltelli) come nel determinare le riduzioni dovute alle numerose influenze perturbatrici (in-

<sup>(1)</sup> Beilstein, I, 1311.

<sup>(2)</sup> Ibid. I vol., pag. 563.

<sup>(3)</sup> *Bestimmung der absoluten Grösse der Schwerkraft zu Potsdam mit Reversionspendeln* von. Prof. D.<sup>r</sup> F. Kühnen und Prof. D.<sup>r</sup> Ph. Furtwängler. Veröff. d. k. Preuss. Geod. Institutes Neue Folge, n. 27.



fluenza delle ampiezze finite, della temperatura, del mezzo ambiente, dei coltelli, della elasticità dei pendoli, della elasticità del supporto, ecc.). Di più le esperienze furono ordinate in modo da conseguire la miglior possibile eliminazione delle eventuali residue cause di errore.

Per la accelerazione della gravità a Potsdam si ottenne così il valore finale

$$g_{\text{Potsdam}} = 981.274 \pm 0.003 \text{ cm.}$$

A Roma il valore assoluto della gravità venne determinato dai professori Pisati e Pucci. Essi fecero uso di pendoli filari, applicando il metodo di Bessel, al quale portarono notevoli perfezionamenti. Una prima relazione sulle loro ricerche, accompagnata dai risultati di alcune esperienze preliminari, venne inserita nel 1883 nelle Memorie di questa Accademia. Le esperienze furono poi proseguite dal 1883 al 1887, e dopo la morte immatura dei due Autori, riunite e discusse in una relazione da me presentata all'Accademia nel 1892, ed inserita nel volume del 1894.

Il valore definitivo della accelerazione di gravità ottenuto per Roma (S. Pietro in Vincoli) fu:

$$g_{\text{Roma}} = 980.343 \pm 0.007 \text{ cm.}$$

Le determinazioni relative di gravità rendono ora possibile il confronto di questo valore con quello di Potsdam. Primo il prof. Lorenzoni a mezzo di un apparato pendolare di Sterneek determinò la differenza di gravità fra Padova e Roma trovando <sup>(1)</sup>:

$$g_{\text{Padova}} - g_{\text{Roma}} = + 0.308 \text{ cm.}$$

La medesima differenza venne poi determinata dal luogotenente Edler von Triulzi, nella occasione di una campagna gravimetrica compiuta in Italia, per conto della marina di guerra austro-ungarica. Egli ottenne <sup>(2)</sup>:

$$+ 0.324 \text{ cm.}$$

Una terza determinazione venne compiuta nel 1897 per opera dell'Istituto geografico militare (prof. Guarducci, maggiore Baglione e prof. Andreini), col risultato <sup>(3)</sup>:

$$+ 0.315 \text{ cm.}$$

La media di questi tre valori dà:

$$g_{\text{Padova}} - g_{\text{Roma}} = + 0.316 \text{ cm.}$$

<sup>(1)</sup> Lorenzoni, *Determinazione relativa della gravità terrestre*, ecc.. Atti del R. Istit. Veneto, tomo V, serie VII, pag. 291.

<sup>(2)</sup> *Relative Schwerebestimmungen*, etc., herausgegeben vom K. u. K. Reichs-Kriegs-Ministerium, Marine-Section, Wien 1895, S. 385-86.

<sup>(3)</sup> Helmert, *Berichte über die relativen Messungen der Schwerkraft mit Pendelapparaten*. Leyde, 1901, S. 159.

La differenza di gravità fra Potsdam e Padova venne determinata, pure indipendentemente da v. Sterneek e da Haid, ottenendosi in media:

$$g_{\text{Potsdam}} - g_{\text{Padova}} = + 0.620 \text{ cm.}$$

Aggiungendo queste due riduzioni al precedente valore  $g = 980.343 \text{ cm.}$ , si trova per la gravità di Roma ridotta a Potsdam il valore:

$$g = 981.279 \text{ cm.}$$

Entro i limiti dell'errore medio, questo valore è in pieno accordo con quello determinato a Potsdam, che è da considerarsi come l'ultima parola della scienza nel campo di queste difficili ricerche.

**Chimica.** — *Sulla presenza dell'uranio in alcune rocce radioattive.* Nota del Socio R. NASINI.

**Geodesia.** — *Riassunto dei lavori di collegamento e di verifica del valore della gravità in Palermo.* Nota del Corrispondente A. VENTURI.

**Chimica.** — *Derivati maleinici e fumarici di amminofenoli.* Nota del Corrispondente A. PIUTTI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Astronomia.** — *Determinazione delle coordinate astronomiche di Tripoli d'Occidente.* Memoria del dott. EMILIO BIANCHI, con prefazione del Socio E. MILLOSEVICH.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

**Matematica.** — *Sull'estensione del metodo d'integrazione di Riemann all'equazioni lineari d'ordine  $n$  con due variabili indipendenti.* Nota del dott. P. BURGATTI, presentata dal Socio V. CER-  
RUTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.



**Matematica.** — *Le superficie di Serret negli spazi a curvatura costante.* Nota del prof. UMBERTO SBRANA, presentata dal Socio L. BIANCHI.

1. Consideriamo, nello spazio  $\Omega_3$  a curvatura costante ed eguale a  $K_0$ , quelle superficie immaginarie caratterizzate dalla proprietà di avere un solo sistema di linee di curvatura. Nel caso dello spazio euclideo  $S_3$  queste superficie sono state studiate; esse sono integrali della nota equazione:

$$(I) \quad 4(rt - s^2)(1 + p^2 + q^2) - [(1 + q^2)r - 2pqs + (1 + p^2)t]^2 = 0,$$

integrata per la prima volta da Monge.

Nel caso di  $\Omega_3$  basta fare la nota rappresentazione conforme di  $\Omega_3$  stesso su  $S_3$ , per caratterizzare le superficie suddette. Poichè alle linee di curvatura di una superficie  $\Sigma$  di  $\Omega_3$  corrispondono le linee di curvatura sulla trasformata  $S$  di  $S_3$ , così se  $\Sigma$  ha un solo sistema di tali linee, altrettanto accade di  $S$ . Le superficie a linee di curvatura coincidenti di  $\Omega_3$  sono dunque quelle che hanno per immagini superficie della stessa specie di  $S_3$ .

Fra queste superficie di  $\Omega_3$  è particolarmente interessante il considerare quelle che sono a curvatura relativa costante, eguale a  $k_0$ . Esse sono manifestamente le analoghe di quelle dell'  $S_3$  trovate da Serret, e le chiameremo perciò le superficie di Serret degli spazi a curvatura costante.

Scegliamo ora per rappresentazione conforme di  $\Omega_3$  su  $S_3$  quella che fa corrispondere ad un punto  $P$  di  $\Omega_3$ , avente le coordinate di Weierstrass  $x_0, x_1, x_2, x_3$ , quel punto  $P'$  di  $S_3$  le cui coordinate  $x, y, z$  sono quelle di Riemann del primo. Sussistono allora le formole (<sup>1</sup>):

$$(a) \quad \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{1}{2} \frac{x_1}{x_0 \pm 1}, \quad y = \frac{1}{2} \frac{x_2}{x_0 \pm 1}, \quad z = \frac{1}{2} \frac{x_3}{x_0 \pm 1}, \\ x_0 = \frac{\frac{1}{4} \mp \sum x^2}{\pm \frac{1}{4} + \sum x^2}, \quad x_1 = \frac{x}{\sum x^2 \pm \frac{1}{4}}, \\ x_2 = \frac{y}{\sum x^2 \pm \frac{1}{4}}, \quad x_3 = \frac{z}{\sum x^2 \pm \frac{1}{4}} \end{array} \right.$$

nelle quali è  $\Sigma x^2 = x^2 + y^2 + z^2$ , e si devono prendere i segni superiori,

(<sup>1</sup>) Bianchi, *Lezioni di Geometria differenziale*, Vol. I, pag. 443.

o gli inferiori a seconda che  $\Omega_3$  è ellittico, od iperbolico, cioè a seconda che  $K_0 = \frac{1}{R^2}$ , o che  $K_0 = -\frac{1}{R^2}$ , con  $R$  reale.

Con questa rappresentazione, le immagini delle superficie di Serret di  $\Omega_3$  sono integrali comuni alla (I) e all'altra (1):

$$(II) \quad \lambda^2 \frac{rt - s^2}{(1 + p^2 + q^2)^2} + \lambda \left( \frac{\partial \lambda}{\partial z} - p \frac{\partial \lambda}{\partial x} - q \frac{\partial \lambda}{\partial y} \right) \frac{(1 + q^2)r - 2pqs + (1 + p^2)t}{(1 + p^2 + q^2)^2} + \\ + \frac{\left( \frac{\partial \lambda}{\partial z} - p \frac{\partial \lambda}{\partial x} - q \frac{\partial \lambda}{\partial y} \right)^2}{1 + p^2 + q^2} = K_0,$$

ove è:  $\lambda = \frac{\sum x^2 \pm \frac{1}{4}}{R}$ , il segno dovendosi scegliere in corrispondenza con quello scelto per le (a).

Ora faremo vedere che si possono esprimere le coordinate  $x, y, z$  di un punto di una di queste superficie immagini in funzione nota di due parametri  $u, v$ ; con ciò otterremo in termini finiti l'integrale generale, con una funzione arbitraria del sistema costituito dalle (I), (II).

2. Diremo *curva minima* di  $\Omega_3$  una curva, le coordinate  $x'_i$  di un cui punto soddisfino, nel caso di  $K_0 = \frac{1}{R^2}$ , all'equazione:

$$dx_0^2 + dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 = 0,$$

nel caso di  $K_0 = -\frac{1}{R^2}$ , all'altra:

$$dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 - dx_0^2 = 0.$$

Vediamo ora come si possa trovare la rappresentazione parametrica di queste curve. Basta perciò osservare che la rappresentazione del § 1 a curve minime di  $\Omega_3$  fa corrispondere curve della stessa specie di  $S_3$ . Ora la più generale curva minima di  $S_3$ , escluse le rette, si ottiene esprimendo con le seguenti le coordinate  $x, y, z$  di un suo punto per il parametro  $u$ :

$$(1) \quad x = \frac{1}{2}(1 - u^2) \varphi'' + u \varphi' - \varphi, \quad y = \frac{i}{2}(1 + u^2) \varphi'' - i u \varphi' + i \varphi \\ z = u \varphi'' - \varphi',$$

essendo  $\varphi = \varphi(u)$  una funzione arbitraria di  $u$ . Avremo dunque che la più generale curva minima di  $\Omega_3$ , escluse sempre le rette (2), si otterrà ponendo

(1) Bianchi, *Lezioni di geometria differenziale*, Vol. 1°, pag. 515.

(2) Per retta minima di  $\Omega_3$  deve intendersi una curva minima, piana. È facile vedere, per mezzo della (a), che queste rette sono tutte e sole quelle che hanno per immagini nell' $S_3$  rette minime.



per  $x, y, z$  nelle seconde delle (a) i valori (1), con che troveremo:

$$(2) \quad \begin{aligned} x'_0 &= \frac{\frac{1}{4} \mp \varphi'^2 \pm 2\varphi\varphi''}{\pm \frac{1}{4} + \varphi'^2 - 2\varphi\varphi''}, & x'_1 &= \frac{\frac{1}{2}(1-u^2)\varphi'' + u\varphi' - \varphi}{\pm \frac{1}{4} + \varphi'^2 - 2\varphi\varphi''}, \\ x'_2 &= \frac{\frac{i}{2}(1+u^2)\varphi'' - iu\varphi' + i\varphi}{\pm \frac{1}{4} + \varphi'^2 - 2\varphi\varphi''}, & x'_3 &= \frac{u\varphi'' - \varphi'}{\pm \frac{1}{4} + \varphi'^2 - 2\varphi\varphi''}, \end{aligned}$$

il segno superiore avendosi per  $K_0 = \frac{1}{R^2}$ , l'inferiore per  $K_0 = -\frac{1}{R^2}$ .

3. Dimosteremo ora, nel caso dello spazio ellittico, che l'inviluppo di una semplice infinità di sfere di raggio ridotto, costante ed eguale ad  $R \operatorname{tang} \frac{w}{R}$ , i cui centri sieno i punti di una curva minima  $C$ , che non sia una retta, è costituito di due falde  $\Sigma, \Sigma_1$  che sono due superficie di Serret la cui curvatura relativa  $k_0$  è uguale ad  $\frac{1}{R^2 \operatorname{tang}^2 \frac{w}{R}}$ .

Sieno infatti  $x'_i$  le coordinate di un punto  $M$  di  $C$ , funzioni del parametro  $u$ . Le coordinate  $x_i$  dei punti della sfera di raggio ridotto  $R \operatorname{tang} \frac{w}{R}$ , avente il centro in  $M$ , soddisferanno all'equazione:

$$(3) \quad x_0 x'_0 + x_1 x'_1 + x_2 x'_2 + x_3 x'_3 = \cos \frac{w}{R}.$$

Per avere l'inviluppo di questa semplice infinità di sfere, dovremo associare alla (3) l'altra:

$$(3)^* \quad \sum_i x_i \frac{dx'_i}{du} = 0$$

che si ottiene dalla (3) derivandola rispetto ad  $u$ . È facile vedere che si soddisfa alle (3), (3)\* prendendo (1):

$$(4) \quad x_i = x'_i \cos \frac{w}{R} + \left( \frac{d^2 x'_i}{du^2} + \varrho \frac{dx'_i}{du} \right) \operatorname{sen} \frac{w}{R},$$

(1) Affinchè le (4) abbiano un significato è necessario che sia  $\varrho \neq 0$ . Non può però essere  $\varrho = 0$ , poichè in tale ipotesi, siccome in fine del § 3 si trova che il quadrato del wronskiano delle  $x'_i$  ( $i=0, 1, 2, 3$ ) è eguale a  $-\varrho^2$ , così si avrebbe che questo determinante sarebbe nullo, che quindi fra le  $x'_i$  sussisterebbe una relazione lineare, omogenea, ossia che  $C$  sarebbe una retta, ciò che si è escluso.

avendo indicato con  $v$  un nuovo parametro, ed essendo:

$$\Omega = \pm \sqrt{\sum \left( \frac{d^2 x'_i}{du^2} \right)^2}.$$

Corrispondentemente alle due determinazioni di segno per  $\Omega$  si hanno le due falde  $\Sigma$ ,  $\Sigma_1$  dell'involuppo.

Ora non rimangono che da calcolare i coefficienti delle due forme fondamentali di  $\Sigma$  e di  $\Sigma_1$ . Dalle (4), tenendo conto delle relazioni:

$$(5) \quad \sum_i \left( \frac{dx'_i}{du} \right)^2 = \sum_i \frac{dx'_i}{du} \frac{d^2 x'_i}{du^2} = 0, \quad \sum \frac{d^3 x'_i}{du^3} \frac{dx'_i}{du} = - \sum \left( \frac{d^2 x'_i}{du^2} \right)^2 = -\Omega^2,$$

si traggono tanto per  $\Sigma$ , quanto per  $\Sigma_1$ , le seguenti:

$$(6) \quad G = D'' = 0 \quad ; \quad F = -R^2 \Omega \sin^2 \frac{w}{R}.$$

Calcolando per mezzo delle (4), e tenendo conto delle (5) e delle (6),  $D'$ , si trova con semplici riduzioni:

$$D' = \frac{R \sin \frac{w}{R} \cos \frac{w}{R}}{i\Omega^2} \begin{vmatrix} x'_0 & x'_1 & x'_2 & x'_3 \\ \frac{dx'_0}{du} & \frac{dx'_1}{du} & \frac{dx'_2}{du} & \frac{dx'_3}{du} \\ \frac{d^2 x'_0}{du^2} & \frac{d^2 x'_1}{du^2} & \frac{d^2 x'_2}{du^2} & \frac{d^2 x'_3}{du^2} \\ \frac{d^3 x'_0}{du^3} & \frac{d^3 x'_1}{du^3} & \frac{d^3 x'_2}{du^3} & \frac{d^3 x'_3}{du^3} \end{vmatrix}.$$

E poichè il quadrato del determinante al secondo membro di quest'ultima si trova essere eguale a  $-\Omega^6$ , così tenendo presenti le (6), deduciamo subito che:

$$k_0 = \frac{D'^2}{F^2} = \frac{1}{R^2 \tan^2 \frac{w}{R}}.$$

Le (6) e quest'ultima provano quanto abbiamo asserito in principio del paragrafo.

4. Anche nel caso dello spazio iperbolico presa una curva minima  $C$ , che non sia una retta, essendo  $x'_i$  le coordinate di un suo punto funzioni del parametro  $u$ , si può considerare l'involuppo della semplice infinità di sfere aventi i centri nei punti di  $C$ , e raggio ridotto costante, eguale ad  $R \tanh \frac{w}{R}$ . Si trova così che le coordinate  $x_i$  di un punto di questo invi-



luppo sono espresse in funzione dei due parametri  $u, v$  dalle formole (1):

$$(7) \quad x_i = x'_i \cosh \frac{w}{R} + \left( \frac{d^2 x'_i}{du^2} + v \frac{dx'_i}{du} \right) \sinh \frac{w}{R},$$

con

$$\Omega = \pm \sqrt{\sum_i \left( \frac{d^2 x'_i}{du^2} \right)^2 - \left( \frac{d^2 x'_0}{du^2} \right)^2},$$

le quali a seconda che si prende il segno superiore, o l'inferiore per  $\Omega$ , ci danno i punti di una, o dell'altra delle due falde  $\Sigma, \Sigma_1$  da cui l'involuppo stesso è costituito. Si trova poi che  $\Sigma$  e  $\Sigma_1$  sono due superficie di Serret aventi la curvatura relativa  $k_0$  eguale a  $\frac{1}{R^2 \tanh^2 \frac{w}{R}}$ .

Concludendo potremo dire dunque che:

*L'integrale generale del sistema costituito dalla (I) e dalla (II), nella*

*quale ultima si prenda  $\lambda = \frac{\sum x^2 + \frac{1}{4}}{R}$  e  $k_0 = \frac{1}{R^2 \tanh^2 \frac{w}{R}}$  è dato dalle for-*

*mole:*

$$x = \frac{1}{2} \frac{x_1}{x_0 + 1}, \quad y = \frac{1}{2} \frac{x_2}{x_0 + 1}, \quad z = \frac{1}{2} \frac{x_3}{x_0 + 1},$$

*ove per le  $x_i$  si devono mettere i valori che si ottengono dalle (4), ponendovi per le  $x'_i$  le espressioni corrispondenti ai segni superiori nelle (2). Nel*

*caso invece in cui nella (II) si faccia  $k_0 = \frac{1}{R^2 \tanh^2 \frac{w}{R}}$ ,  $\lambda = \frac{\sum x^2 - \frac{1}{4}}{R}$ ,*

*l'integrale generale del sistema stesso è dato dalle seguenti:*

$$x = \frac{1}{2} \frac{x_1}{x_0 - 1}, \quad y = \frac{1}{2} \frac{x_2}{x_0 - 1}, \quad z = \frac{1}{2} \frac{x_3}{x_0 - 1},$$

*nelle quali le  $x_i$  hanno i valori che risultano dalle (7), quando vi si pongano per le  $x'_i$  le espressioni che si ottengono dalle (2), scegliendo i segni inferiori.*

*Sono poi manifestamente in ogni caso integrali del sistema (I), (II) le sfere.*

(1) Che non possa essere  $\Omega = 0$  si dimostra in modo analogo a quello usato nella nota del § 3.

Osserviamo infine che sarebbe facile dimostrare, come è stato fatto per le superficie di Serret dello spazio ordinario <sup>(1)</sup>, che la trasformazione di Bäcklund è applicabile alle superficie di Serret degli spazi a curvatura costante, e conduce a superficie della stessa specie. Si verrebbe a stabilire così un metodo di trasformazione per gli integrali comuni alle (I), (II).

**Matematica.** — *Ricerche sulla teoria delle funzioni automorfe.* Nota del dott. EUGENIO ELIA LEVI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

**Fisica.** — *Ricerche sopra la conducibilità termica a temperature ordinarie e a basse temperature.* Nota del dott. PIETRO MACCHIA, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

**Cristallografia.** — *Osservazioni cristallografiche su alcuni minerali di Brosso e Traversella.* Nota di LUIGI COLOMBA, presentata dal Socio STRUEVER.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sull'acido piombico colloidale* <sup>(2)</sup>. Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Tra i colloidi inorganici sono discretamente numerosi gli idrati acidi o basici dei vari elementi. Sono noti infatti allo stato colloidale gli idrati di Fe, Al, Cr, Si, Ti, Zr, Sn, Mo, W, quasi tutti preparati per la prima volta dal Graham e taluni riottenuti in seguito da altri, anche con metodi diversi.

Fra gli idrati che derivano dagli elementi del quarto gruppo del sistema periodico esiste, come vedesi, una lacuna nei riguardi del piombo. L'acido piombico  $\text{PbO}^2 \text{aq}$  è infatti finora sconosciuto come colloide; ma per le sue relazioni, specie con gli omologhi silicico e stannico, poteva ben

<sup>(1)</sup> Vedere la mia Memoria: *Sulle trasformazioni delle superficie a linee di curvatura coincidenti.* Memorie della Società italiana delle Scienze (detta dei XL), serie 3<sup>a</sup>, tomo XIV, pag. 11.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.



credersi a priori che, trovate le condizioni opportune, anche esso avrebbe assunto lo stato colloidale.

Nel corso di un lavoro già da noi ultimato e pubblicato <sup>(1)</sup> *Sulla costituzione di alcuni piombati*, avevamo notato che il piombato potassico trattato con acqua si colora in bruno-marrone, mentre il liquido sovrastante assume reazione fortemente alcalina e va anche esso a mano a mano colorandosi in marrone sempre più scuro.

Questi fatti accennavano ad un'idrolisi profonda del piombato, accompagnata dal passaggio in soluzione dell'acido piombico originatosi per scissione idrolitica.

L'esistenza di questo acido in soluzione doveva molto probabilmente essere connessa ad un fenomeno colloidale; ed infatti, utilizzando la suddetta scissione idrolitica, abbiamo potuto vedere realizzate le nostre speranze ed ottenere l'acido piombico allo stato colloidale.

Noi abbiamo comunicato a suo tempo alcune brevi notizie intorno a questo nuovo colloide <sup>(2)</sup>, il cui esame ci avrebbe allora portato fuori del nostro indirizzo di studi; avendone in seguito precisato meglio le condizioni di preparazione ed avendo compiuto sopra di esso delle ricerche di indole speciale, crediamo ora opportuno riassumere in questa Nota i risultati a cui siamo giunti, anche perchè essi, posti in raffronto con i fenomeni offerti dalle altre soluzioni colloidali, non ci sembrano in alcuni punti privi di interesse.

Gli acidi silicico e stannico, che fra i vari idrati su menzionati finora noti allo stato colloidale hanno la più stretta attinenza con l'acido piombico, sono stati preparati finora secondo i seguenti metodi:

1. Per scissione del sale sodico a mezzo di un acido (Graham) <sup>(3)</sup>, ovvero per scomposizione diretta dei relativi tetracloruri.

2. Per saponificazione di qualche etere organico (Grimaux) <sup>(4)</sup>.

3. Per peptizzazione dell'acido amorfo, precipitato di fresco e ben lavato, a mezzo di piccole quantità di acido o di base (Zsigmondy) <sup>(5)</sup>.

Nessuno di questi modi di formazione trova applicazione nel caso dell'acido piombico, il quale è stato invece ottenuto da noi per semplice scissione idrolitica del piombato potassico.

Questo sale, preparato per la prima volta da Fremy <sup>(6)</sup> fin dal 1844, fondendo il biossido di piombo con eccesso di potassa, può agevolmente ot-

(1) Zeitschr. f. Anorg. Chem., 50, 107 (1906).

(2) Rendic. Società Chimica Roma, anno 2°, pag. 177 (1904).

(3) Ann. 121, 36 (1861).

(4) Compt. Rend. 98, 1434 (1884).

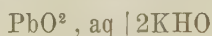
(5) Lieb. Annalen, 301, 361 (1898).

(6) Ann. de chim. et phys. [3] 12, 488 (1844).

tenersi seguendo le norme e le cautele da noi indicate in uno studio compiuto su alcuni piombati (loc. cit.). Il piombato potassico  $[\text{Pb}(\text{OH})^6]\text{K}^2$  si ottiene in tal modo allo stato di minuti cristallini, bianchi lucenti, i quali, separati dalle acque madri fortemente alcaline e spremuti alla pompa, possono essere ancor meglio privati dell'alcali aderente comprimendoli ripetutamente tra carta da filtro fino a che hanno assunto un aspetto secco. Il piombato potassico risente l'influenza dell'anidride carbonica e si altera perciò all'aria, assumendo un colorito bruno-marrone sempre più intenso a causa della separazione dell'ac. piombico. Va perciò conservato nel vuoto su potassa, ma è preferibile mantenerlo nel cristallizzatore ove si è prodotto, protetto dallo strato di acque madri fortemente alcaline, e toglierlo al momento in cui si vuole impiegare.

Trattando a temperatura ordinaria con acqua distillata una certa quantità di piombato potassico, raccolto e seccato nel modo ora detto, si nota anzitutto che i cristallini del sale assumono subito un colorito rosso-marrone, nel mentre l'acqua stessa si colora a sua volta in una tinta marrone che va facendosi sempre più intensa. Compiendo quest'operazione entro una boccia di vetro a tappo smerigliato ed agitando, il piombato scompare ben presto totalmente e si ha un liquido colorito in bruno-marrone intenso, perfettamente identico ad una soluzione colloidale di idrato ferrico preparata col metodo di Péan de Saint-Gilles. È necessario che i cristalli di piombato che si adoperano per questo scopo sieno stati il più possibilmente privati dell'alcali aderente, altrimenti questo può funzionare da coagulante sul colloide che si forma, ed invece di ottenere un idrosolo non si ha che acido piombico precipitato allo stato fioccoso. Si giunge ad ottenere in tal modo una soluzione di acido piombico, pronta per la dialisi, generalmente limpida, ma che in caso contrario può essere benissimo filtrata. Essa naturalmente presenta una forte reazione alcalina a causa della potassa liberatasi nella idrolisi del piombato.

Lo stato colloidale in cui l'acido piombico già trovasi in tale soluzione può rendersi subito manifestamente noto con la precipitazione di esso prodotta da un qualsiasi elettrolito, ma viene ancor meglio dimostrato dalle seguenti determinazioni crioscopiche da noi eseguite sulle soluzioni acquose del piombato. Come ora si vedrà, il piombato potassico trovasi in queste in uno stato di completa scissione idrolitica:



epperò, se l'acido piombico esiste già effettivamente allo stato colloidale, gli abbassamenti del punto di congelamento devono essere provocati soltanto dall'idrato di potassio. I risultati qui sotto riassunti dimostrano infatti che le depressioni osservate corrispondono esattamente agli abbassamenti che si avrebbero in una soluzione di sola potassa di concentrazione corri-



spondente a quella che si calcola ammettendo la completa scissione idrolitica del piombato. Nella terza colonna trovansi qui sotto riportate le concentrazioni in potassa, calcolate dalle relative concentrazioni del piombato secondo il rapporto  $\frac{\text{PbO}^2}{2\text{KHO}}$ .

	Piombato Gr.	Acqua Gr.	Concentr. % KHO	Abbassam.	Peso molecol.
I	—	—	0,181	0°,125	27,4
II	0,1555	20,65	0,218	0°,140	29,4
III	0,2175	21,00	0,299	0°,180	31,5

Peso molecolare calcolato  $\frac{\text{KHO}}{2} = 28,08$ .

La prima esperienza fu fatta sopra una soluzione di cui si era stabilita direttamente con l'analisi la concentrazione in potassa; le altre due partendo da pesi noti di piombato potassico, del quale si provocava la completa idrolisi entro il tubo stesso dell'apparecchio crioscopico.

Con questi risultati rimane adunque provato che l'acido piombico può trovarsi allo stato colloidale in presenza di forti quantità di potassa, mentre allorchè è stato privato di questa a mezzo della dialisi bastano piccole quantità di alcali per provocarne la coagulazione.

Questa soluzione di piombato lasciata in boccia chiusa, lascia deporre dopo qualche giorno, aderente alle pareti, una gelatina di color marrone; decantando il liquido sovrastante ed agitando con acqua la sola gelatina si riesce facilmente a riportare questa in soluzione. La gelatina che si forma in tal caso non rappresenta quindi che il solo solido dell'acido piombico.

Sottoponendo alla dialisi la soluzione che contiene idrolizzato il piombato potassico, con l'impiego di una comune pergamena artificiale, non si notò mai la diffusione attraverso la membrana delle più piccole quantità di acido piombico, mentre l'alcali diffondeva con grandissima rapidità, la qual cosa contribuisce a dimostrare che nella soluzione posta a dializzare l'acido piombico esiste totalmente preformato allo stato colloidale. Rinnovando frequentemente il liquido esterno del dializzatore, dopo tre o quattro giorni si ha che tanto il liquido esterno che l'interno più non presentano reazione sensibile alle carte di tornasole.

Si ha così una pseudo-soluzione di acido piombico, perfettamente limpida a luce trasparente, torbida a luce riflessa, la quale può essere filtrata, diluita con acqua pura, scaldata persino all'ebollizione e congelata senza che menomamente si alteri. Si può inoltre evaporare su bagno-maria a consistenza sciropposa senza che coaguli e la gelatina residua, purchè non essicata, ridà con acqua l'idrosolo.

Tale soluzione non conduce la corrente elettrica, ma sotto una forte differenza di potenziale avviene una migrazione di particelle verso l'anodo; la soluzione anodica va sempre più colorandosi mentre la catodica va man mano perdendo il suo colore fino a divenire completamente incolore. Il passaggio però della corrente provoca sulle prime soltanto una tale migrazione di particelle verso l'anodo, ma poi, con la prolungata sua azione, produce anche uno sfioccamento nell'interno della soluzione, per cui l'anodo viene a ricoprirsi di fiocchi di acido piombico.

Prima di intraprendere delle ricerche sulla soluzione colloidale di acido piombico, abbiamo voluto penetrarne meglio l'intima natura.

È noto che le soluzioni colloidali di una stessa sostanza variano di proprietà secondo i metodi differenti con cui si preparano, ed anche uno stesso metodo di preparazione non porta sempre a soluzioni di eguale proprietà. Una delle cause di questo variabile comportamento si è voluta oggi trovare, e certo con ragione, nella varia qualità e quantità d'impurezze che sempre accompagnano le soluzioni colloidali. Non si trova infatti descritto nessun colloide, tranne forse i metalli colloidali di Bredig, di cui gli autori garantiscano l'assoluta purezza chimica; ed è a queste impurezze minime alle quali forse è dovuto lo stato colloidale di una sostanza. Jordis e Kanter <sup>(1)</sup> cercando di preparare l'acido silicico colloidale, secondo le prescrizioni di Graham, si sono accorti che col progredire della purificazione l'idrosolo gelatinizza nel dializzatore, e ne hanno dedotto che l'idrosolo non può essere una sostanza pura, ma che le tracce di soda e di cloro, ritenute impurezze e dosate anche da Graham, devono considerarsi essenziali per lo stato di idrosolo. Essi hanno potuto constatare che l'aggiunta di tracce di soda o di acido cloridrico ad una soluzione silicica appena gelatinizzata provoca la riformazione del solo. Jordis <sup>(2)</sup> ha inoltre notato che la stabilità dell'idrosolo silicico diminuisce col crescere della purezza di esso. Come è noto, a queste impurezze che sarebbero essenziali per la stabilità di un solo è stato dato il nome di *solbildner*, formatore di solo, e tali possono essere alcali, acidi, sostanze organiche e simili. L'allontanamento del *solbildner* porta alla formazione del ghelo.

Il *solbildner* nel caso nostro, in cui dializzavamo una soluzione di piombato potassico, non poteva essere che la potassa; si trattava perciò di vedere se le nostre soluzioni colloidali, neutre alle carte reattive, contenessero o no ancora della potassa, ed in caso affermativo dosarla per verificare l'esistenza o meno di un rapporto costante fra essa e l'acido piombico. Noi siamo partiti a tal uopo da soluzioni perfettamente dializzate, tali cioè che il li-

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. Anorg. Chem., 35, 16.

<sup>(2)</sup> Zeitschr. f. Elektr., 8, 678.



quido esterno del dializzatore non mostrava reazione alcalina nemmeno di fronte alla fenol-ftaleina. Portando a secco queste soluzioni su bagno-maria in capsula di platino e riprendendo il residuo con acqua, questa dimostrava sempre netta reazione alcalina, indicando con ciò che nella soluzione colloidale di acido piombico, neutra alle carte reattive, è contenuta ancora della potassa. Abbiamo perciò voluto dosare quantitativamente l'alcali esistente in diversi idrosoli piombici, di differente concentrazione.

Il dosaggio di piccole quantità di potassio di fronte a grandi quantità di piombo allo stato tetravalente e per di più colloide, non costituisce certo una separazione analitica delle più facili. Dopo diversi tentativi abbiamo prescelto di operare a questo modo. Un noto volume di soluzione colloidale veniva sottoposto all'azione dell'idrogeno solforato a debolissimo calore, previa aggiunta di piccola quantità di ac. nitrico. Il solfuro di piombo così precipitato veniva raccolto su filtro; il filtrato si concentrava e portava a secco in capsula di platino, riprendendo il residuo con acqua cui si era aggiunta qualche goccia di solfuro ammonico. A questo modo le piccole quantità di piombo passate nel filtrato venivano precipitate come solfuro, ed unite al grosso del precipitato: il nuovo filtrato si portava ancora a secco, arroventandolo poi leggermente.

Ecco i risultati ottenuti operando a questo modo sopra idrosoli dializzati per tempi diversi e di diversa concentrazione.

I. Soluzione dializzata per 48 ore; il liquido esterno del dializzatore aveva leggerissima reazione alcalina, appena avvertibile; 100 cm. di idrosolo dettero gr. 0,6537 di  $\text{PbSO}^4$  e gr. 0,0535 di  $\text{K}^2\text{SO}^4$ , da cui si calcola:

$$\frac{\text{PbO}^2}{\text{K}^2\text{O}} = \frac{6,98}{1}$$

II. Soluzione dializzata per 80 ore; liquido esterno ed interno di reazione neutra al tornasole; 100 cmc. di id. id. gr. 0,6820 di  $\text{PbSO}^4$  e gr. 0,0405 di  $\text{K}^2\text{SO}^4$ :

$$\frac{\text{PbO}^2}{\text{K}^2\text{O}} = \frac{9,65}{1}$$

III. Soluzione dializzata per 92 ore; id. id.; 100 cmc. id. id. gr. 0,2452 di  $\text{PbSO}^4$  e gr. 0,0110 di  $\text{K}^2\text{SO}^4$ :

$$\frac{\text{PbO}^2}{\text{K}^2\text{O}} = \frac{13,4}{1}$$

IV. Soluzione dializzata per 96 ore; id. id.; 100 cmc. id. id. gr. 0,3131 di  $\text{PbSO}^4$  e gr. 0,0130 di  $\text{K}^2\text{SO}^4$ :

$$\frac{\text{PbO}^2}{\text{K}^2\text{O}} = \frac{13,8}{1}$$

V. Soluzione dializzata per 104 ore; id. id.; 100 cmc. id. id. gr. 0,4024 di  $\text{PbSO}_4$  e gr. 0,0150 di  $\text{K}_2\text{SO}_4$ :

$$\frac{\text{PbO}^2}{\text{K}_2\text{O}} = \frac{15,4}{1}$$

Come si vede da questi risultati la soluzione colloidale di acido piombico anche dializzata a lungo contiene sempre quantità notevoli di potassa, di cui però non si rivela la presenza con la carta reattiva. Il contenuto di alcali va continuamente diminuendo col prolungarsi della dialisi, infatti da un rapporto  $\frac{\text{PbO}^2}{\text{K}_2\text{O}} = \frac{6,98}{1}$  riscontrato in un idrosolo dializzato per 48 ore, si va gradatamente salendo col tempo a rapporti sempre più elevati sino a giungere a quello  $\frac{15,4}{1}$  che è il più alto da noi osservato in un idrosolo dializzato per 104 ore.

Questo ultimo rapporto  $\frac{\text{PbO}^2}{\text{K}_2\text{O}} = \frac{15,4}{1}$  corrisponde a 98,13 di  $\text{PbO}^2$  e 1,87 % di  $\text{K}_2\text{O}$ . Ricordiamo a tale proposito come il Graham <sup>(1)</sup> abbia osservato che i seguenti idrosoli da lui ottenuti, portati con la dialisi al massimo grado di purezza, oltre il quale si sarebbe avuta la gelatinizzazione, contenevano ancora le seguenti quantità di acido:

Idrato alluminico . .	il 2,8 % di HCl
" cromatico . . .	1,5 "
" ferrico . . . .	4,3 "

quantità che sono dello stesso ordine di grandezza di quelle da noi trovate per l'alcali nell'idrosolo piombico.

Circa questo contenuto di alcali nell'idrosolo piombico a noi sembra quindi di poter confermare quello che Jordis e Kanter asseriscono a riguardo dell'acido silicico colloidale, che cioè col progredire della dialisi e quindi con l'impoverimento sempre maggiore in potassa, diminuisce la stabilità dell'idrosolo.

Spesso abbiamo potuto osservare che delle soluzioni colloidali lasciate a lungo sul dializzatore finivano col coagulare, e possiamo anche asserire che la stabilità dell'idrosolo rispetto al tempo ed ai reattivi coagulanti è in diretto rapporto con la dialisi più o meno prolungata a cui è stata sottoposta la soluzione originaria di piombato potassico. Noi conservavamo le nostre soluzioni in bocce di vetro ben chiuse con tappo smerigliato; a lungo andare esse coagulavano tutte, ma più era stata spinta la dialisi e prima si formava il coagulo. Crediamo perciò di poter affermare anche noi

<sup>(1)</sup> Phil. Transact., 151, 207-224 (1861).

che le piccole quantità di potassa riscontrate negli idrosoli piombici abbiano importanza per la natura del solo.

Che sia realmente così lo dimostra anche il fatto che, mentre la gelatina che si depone dalle soluzioni originarie di piombato, e quindi notevolmente impura di alcali, ripassa facilmente in soluzione agitandola con acqua, la gelatina di aspetto simile, che si depone talora sulle pareti interne della membrana dializzatrice, allorchè si prolunga eccessivamente la dialisi, non ripassa in soluzione quando venga agitata con acqua.

*Chimica. — Ossidazioni elettrolitiche in presenza di fluoro-ioni.*

Nota di M. G. LEVI e F. <sup>e</sup>AGENO <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio R. NASINI.

È noto come moltissimi processi di ossidazione elettrolitica vengono influenzati nel loro decorso dalla presenza di ioni che apparentemente non potrebbero avere nessuna influenza sul processo di ossidazione stessa: si tratta di una specie di azione di catalisi esercitata dagli ioni stessi. Così per es. le ricerche di Elbs <sup>(2)</sup> hanno dimostrato come nella preparazione dell'acido persolforico per elettrolisi dell'acido solforico, il rendimento possa venir aumentato dalla presenza di acido cloridrico ed il fenomeno fu confermato da Petrenko <sup>(3)</sup>. Anche nell'ossidazione elettrolitica del solfato di cromo ad acido cromico, si dimostrò molto notevole l'influenza di cloro-ioni come risulta dalle ricerche di Regelsberger <sup>(4)</sup>; il rendimento in prodotto d'ossidazione viene aumentato e bastano secondo il Soller <sup>(5)</sup> a produrre il fenomeno anche piccole quantità di cloro-ioni. Analogamente ed in modo più energico del cloro agisce il fluoro allo stato di ione e l'ha dimostrato per la prima volta Skirrow <sup>(6)</sup> nel 1902 con una serie di ossidazioni elettrolitiche come quelle del solfato di cromo ad acido cromico, del solfato manganoso ad acido permanganico e dei sali di cobalto a sesquiossido di cobalto. In tutti questi casi venivano elettrolizzate per confronto soluzioni dei sali in questione acide rispettivamente per quantità equivalenti di acido solforico o di acido fluoridrico; nelle soluzioni fluoridriche fu notato sempre un rendimento elettrolitico in prodotto d'ossidazione molto maggiore che nelle soluzioni solforiche. Per i sali di cobalto che, elettrolizzati in presenza di acido solforico, non

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova e di cui fu presentato un riassunto alla Sezione X del VI Congresso internazionale di chimica applicata tenutosi in Roma nel marzo-aprile di quest'anno.

<sup>(2)</sup> Elbs e Schönherr, Zeitsch. f. Elektroche. II, 250.

<sup>(3)</sup> Chem. Centrbl. 1905, I, 7.

<sup>(4)</sup> Zeitsch. f. angew. Chem. 1899, 1124.

<sup>(5)</sup> Inaug. Dissert. Zürich (W. J. Knapp, Halle, 1095).

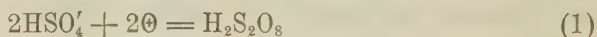
<sup>(6)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 33, 25, 1902.



danno luogo a formazione di  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , notò invece lo Skirrow una notevole formazione di sesquiossido. Non ottenne invece risultato alcuno in tentativi fatti per arrivare all'acido percarbonico ed al persolforico elettrolizzando le soluzioni dei rispettivi acidi, carbonico e solforico in presenza di acido fluoridrico: da questo risultato negativo si poteva dedurre che l'azione dei fluoro-ioni si manifesta soltanto nel caso di ossidazioni vere e proprie e non in quello di polimerizzazione di ioni all'anodo come:



Lo studio iniziato dal sig. Skirrow veniva ripreso due anni più tardi dal prof. Müller ed esteso alla formazione elettrolitica dei periodati <sup>(1)</sup> e dei persolfati <sup>(2)</sup>. Per i periodati il Müller ottenne fino al 30 % di rendimento elettrolitico elettrolizzando soluzioni di iodati in presenza di cromato potassico e di fluoruri alcalini, per i persolfati poi giunse a rendimenti così buoni da stimar utile di prendere un brevetto <sup>(3)</sup> sopra un metodo di formazione dei persolfati stessi basato appunto sull'impiego dell'acido fluoridrico. Con soluzioni di bisolfato potassico acide per acido fluoridrico il Müller giunse fino a rendimenti dell'80 % in persolfato potassico. Il Müller stesso inoltre, da misure di potenziale anodico eseguite e da una serie di interessanti considerazioni, giunge alla convinzione che nei processi d'ossidazione studiati i fluoro-ioni non prendano parte diretta all'ossidazione, bensì non facciano altro che aumentare la sopratensione anodica del platino e quindi il potere ossidante dell'ossigeno che ad esso si svolge <sup>(4)</sup>. Data la formazione maggiore di persolfati e anche di acido persolforico stesso che il Müller, a differenza dello Skirrow, riuscì ad accertare in presenza di fluoro-ioni sorge anche naturale la questione intorno al meccanismo delle reazioni elettrochimiche analoghe alla formazione dei persolfati. O questa formazione avviene secondo lo schema già ricordato



cioè per semplice polimerizzazione di ioni, ed allora bisogna ammettere che anche in questi casi di non vere e proprie ossidazioni esercitino i fluoro-ioni la loro influenza, oppure invece si vuol ammettere con lo Skirrow che il fluoro possa agire soltanto nel caso di ossidazioni vere e proprie ed allora

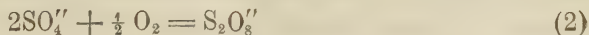
<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. Elektroche. X, 753, 1904.

<sup>(2)</sup> " " " 776, "

<sup>(3)</sup> D. R. P. Kl. 12 i. N° 155805. Vedi Chem. Centrbl. 1904. II, 1524.

<sup>(4)</sup> Vedi a tale proposito anche le recenti interessanti ricerche di Müller e Scheller: *Ueber die durch  $\text{Fl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ion bewirkte anomale anodische Polarisation*: Zeitschr. f. anorg. Che. 48, 112.

bisogna ammettere che la formazione per es. dei persolfati avvenga secondo lo schema



cioè per azione di ossigeno scaricato primariamente. Osserva giustamente il Müller che non c'è alcuna ragione fondamentale per ammettere la reazione (1) piuttosto che la (2) e che probabilmente ambedue si verificano.

Quest'azione specialmente energica esercitata dal fluoro allo stato di ione, ha attratto già da qualche tempo la nostra attenzione perchè in realtà si tratta di una questione di grande interesse sia dal punto di vista teorico che dal punto di vista pratico: ci siamo permessi anche noi di entrare in questo campo già con così buon successo coltivato da altri e l'abbiamo fatto non già con l'intenzione di invadere il dominio altrui ma soltanto con la speranza di poter portare anche noi all'interessante questione un modesto contributo sperimentale e di poter confermare nello stesso tempo anche dal punto di vista teorico le vedute del Müller. I casi di ossidazione elettrolitica da noi studiati furono i seguenti: ossidazione dei sali di cromo ad acido cromico, dei solfiti a solfati e a ditionati, dei sali ammoniacali e dell'ammoniaca a nitriti e nitrati e dei sali manganosi ad acido permanganico; due di questi casi erano già stati studiati da Skirrow ma noi abbiamo voluto rivederli lo stesso, sia operando in condizioni un po' diverse dalle sue, sia anche operando nelle stesse sue condizioni per avere dati di confronto. Per quanto riguarda la elettrolisi in generale, noteremo che quando si lavorava in presenza di acido fluoridrico si adoperava come cella un recipiente di platino, quando invece si lavorava in presenza di fluoruri alcalini, come avvenne molto spesso, serviva bene anche un bicchiere di vetro. Tutti gli oggetti di vetro che dovevano poi servire per le analisi erano accuratamente paraffinati; per prelevare volumi noti di soluzioni ci servivamo di cilindri di diverse dimensioni pure paraffinati internamente ed accuratamente graduati, paraffinati erano pure i sostegni di vetro saldati agli elettrodi. Quando ci fu bisogno di diaframmi si usarono sempre diaframmi Puckall i quali per un po' di tempo almeno si mantengono bene anche in presenza di acido fluoridrico. Nel circuito della cella elettrolitica erano sempre inseriti un voltmetro a rame e un voltamperometro Weston.

1) *Ossidazione dei sali di cromo.* — Quest'ossidazione è di grande importanza anche dal punto di vista pratico per la rigenerazione dell'acido cromico nelle fabbriche di sostanze coloranti: un metodo secondo cui essa vien oggi praticata consiste <sup>(1)</sup> nell'elettrolizzare le soluzioni di sale di cromo acide per acido solforico con elettrodi di piombo; l'anodo si ricopre immediatamente di perossido, il quale facilita straordinariamente l'ossidazione

(1) Ahrens, Elektrochemie (Stuttgart, 1003) pag. 539.

con ottimi rendimenti: il processo è stato brevettato e viene oggi praticato largamente nella fabbrica di Höchst. L'azione del perossido di piombo secondo le recenti ricerche di Müller e Soller<sup>(1)</sup> è di natura chimica e catalitica; bastano piccole tracce di sali di piombo presenti nel materiale elettrolitico anche adoperando elettrodi di platino per aumentare straordinariamente il rendimento in seguito alla formazione di tracce di  $PbO_2$ : anche la presenza di cloro-ioni, come già abbiamo accennato, sembra favorire l'ossidazione. Al contrario, con elettrodi di platino liscio e con liquidi elettrolitici affatto esenti da piombo, l'ossidazione non ha praticamente luogo. Il sig. Skirrow stesso aveva studiato l'ossidazione del solfato di cromo in soluzione acida per acido fluoridrico ottenendo buoni rendimenti specialmente per piccole intensità di corrente e notevoli concentrazioni in HFl. Noi abbiamo operato in condizioni un po' diverse dalle sue e più simili alle condizioni che si tengono in pratica: di più ci siamo sempre scrupolosamente accertati, esaminando specialmente gli elettrodi di platino dopo l'elettrolisi (sia in presenza che in assenza di acido fluoridrico), dell'assoluta assenza di piombo o di suoi composti; in tali condizioni senza acido fluoridrico il rendimento in acido cromico è praticamente zero. Le nostre elettrolisi vennero eseguite con diaframma, alla temperatura di 50°-60°; in tal modo restava anche esclusa la formazione di acido persolforico dall'acido solforico presente. Le soluzioni di solfato di cromo erano sempre acide per acido solforico, in modo da risultare circa normali, e venivano addizionate di quantità variabili di acido fluoridrico. In questo modo, poichè l'aumento di acidità non poteva verosimilmente avere una influenza sensibile dati i rendimenti nulli ottenuti con acido solforico in assenza di composti di piombo, si veniva a mettere meglio in evidenza l'influenza specifica esercitata dall'acido fluoridrico anche in presenza di acido solforico e cioè in condizioni confrontabili con quelle della tecnica. Dopo l'elettrolisi si determinava l'acido cromico presente col metodo stesso seguito da Müller e Soller titolando cioè con iposolfito l'iodio messo in libertà da una soluzione di ioduro potassico per aggiunta di un'aliquota della soluzione elettrolizzata. Il rendimento veniva calcolato in  $CrO_3$  in base all'equazione



da cui risulta che 1 amp. ora dà teoricamente gr. 1.25 di  $CrO_3$ .

(<sup>1</sup>) Zeitschr. f. Elektroche. XI, 863, 1905.



Ecco i risultati delle diverse esperienze:

TABELLA I.

*Soluzioni normali per solfato di cromo idrato e normali per acido solforico.*

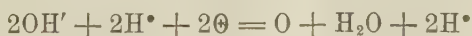
Anodo	concentrazione in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Intensità di corr. = I	Densità anod. di corr. = D <sub>A</sub>	Tensione agli elettrodi = V	Amp. ora	Rendimento in CrO <sub>3</sub>
	Norm.	Amp.	per cm. q.	Volt.		
1) platino liscio 2 × 3 cm.	0.239	0.2	0.033	2.7-3.1	0.886	45.9 %
2) " "	0.498	"	"	"	0.718	56.03 "
3) " "	"	"	"	2.7-3	0.913	53.6 "
4) plat. platinato " (1)	"	"	—	"	1.055	78.04 "
5) " "	"	"	—	"	0.755	74.0 "

Si vede subito come i risultati esposti confermino anche nel nostro caso i risultati ottenuti da Skirrow; in presenza di acido fluoridrico e con elettrodi di platino platinato, pur contenendo le nostre soluzioni molto meno acido fluoridrico di quelle di Skirrow (che erano 2.54 norm.) si arrivò ad un rendimento del 78 % cioè ad un risultato paragonabile a quello che si ottiene nella tecnica con elettrodi di piombo perossidato: in questo caso del platino platinato influisce probabilmente in senso favorevole anche la diminuzione di densità di corrente dovuta alla platinatura, risultando già dalle esperienze di Müller e Soller che una diminuzione di densità di corrente è sempre favorevole al rendimento: dalle ricerche degli stessi autori risulta anche che ad elettrodi platinati l'ossidazione del sale di cromo acido per H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in completa assenza di piombo avviene con discreta facilità: l'influenza della platinatura si fa quindi sentire proporzionalmente anche nel caso di soluzioni fluoridriche.

2) *Ossidazione del solfito sodico.* — Le trasformazioni che può subire all'anodo durante un'elettrolisi una soluzione di solfito sodico sono le seguenti: trasformazione del solfito in solfato ed in ditionato. Le reazioni corrispondenti alla formazione di questi due composti sarebbero secondo il Friessner, che ha studiato estesamente l'argomento <sup>(2)</sup> le seguenti, quando si tratti di soluzioni neutre o alcaline:



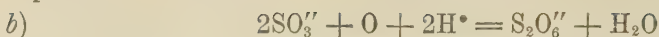
oppure prima:



(1) Gli elettrodi furono naturalmente platinati con soluzioni di cloruro di platino affatto esenti da piombo.

(2) Zeitschr. f. Elektroche. X, 265, 1904.

e poi:



Sarebbero quindi gli ossidrili dell'acqua che forniscono gli ioni scari-  
cantisi all'anodo mentre i corrispondenti idrogenioni dell'acqua reagendo con  
gli ioni  $\text{SO}_3''$  formano solfato o ditionato. Il Friessner stesso ha accurata-  
mente studiate le condizioni di formazione del ditionato confrontandole con  
quelle di formazione dei persolfati e dei percarbonati. Perchè si formi ditio-  
nato è sempre necessario che le soluzioni sieno neutre o alcaline e che il  
potenziale anodico raggiunga un valore che è superiore a quello necessario  
per la formazione del solfato. In questo caso lo studio dell'influenza dei  
fluoroioni riesce interessante in modo speciale, perchè abbiamo la possibilità  
di contemporanea formazione anodica di due prodotti cui corrispondono po-  
tenziali diversi: se l'influenza dei fluoro-ioni consiste in un aumento della  
sopratensione anodica del platino, evidentemente dev'essere favorita la for-  
mazione del composto cui spetta un potenziale più elevato: nel caso del  
solfito, dev'essere favorita la formazione di ditionato. Noi elettrolizzammo  
soluzioni di solfito sodico leggermente alcaline senza diaframma e con elet-  
trodi di platino in condizioni analoghe a quelle che Friessner aveva trovato  
abbastanza favorevoli alla formazione di ditionato: mettemmo sempre in  
serie nello stesso circuito due celle, una con semplice soluzione di solfito  
ed una con la stessa soluzione addizionata di fluoruro sodico. La determina-  
zione di solfato e di ditionato veniva fatta col metodo pure seguito da  
Friessner della titolazione con iodio, metodo che può dare con sufficiente  
esattezza le quantità dei due composti formati quando si ammetta, come ap-  
punto si può fare in queste elettrolisi, che l'ossidazione totale avvenga al  
100 %. Si elettrolizzarono sempre soluzioni di solfito contenenti circa il  
13-15 % di  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Riassumiamo nella tabella seguente i risultati delle  
elettrolisi:

TABELLA II.

Anodo (1)	I	D <sub>A</sub>	V	Temp.	Amp. ora	Rendimento in ditionato
1) platino liscio 3 × 2 cm.	0.5	0.083	8.4-6.9	10°	2.75	{ cella senza fluoruro 18.6 % " con 1.25 % " 21.32 %
2) " " "	0.75	0.125	8.4-7.2	"	2.64	{ " senza fluoruro 21 % " con 3 % " 26.1 %
3) " platin. "	0.7	—	—	"	2.7	{ " senza fluoruro 0 " con 1.5 % " 0
4) " " "	0.7	—	—	"	3.4	{ " senza fluoruro 0 " con 1.25 % " 0

(1) Gli elettrodi venivano sempre prima dell'elettrolisi polarizzati catodicamente per  
mezz'ora in soluzione di soda caustica.

La presenza del fluoruro favorisce la formazione di ditionato, cioè del composto cui corrisponde un potenziale anodico più elevato; il rendimento in ditionato si eleva del 2.7 % per la presenza in soluzione dell' 1.25 % di fluoruro, del 5.1 % per la presenza del 3 % di fluoruro; questo finchè si elettrolizza con anodo di platino liscio.

Quando invece l'elettrolisi viene eseguita con anodo platinato, il rendimento è sempre zero anche in presenza di fluoruro; questo accertato coincide in generale coi dati di Friessner e con quelli di Müller sia per quanto riguarda la trasformazione del solfito in ditionato, sia per quanto riguarda l'azione specifica dovuta ai fluoro-ioni. Già il Friessner aveva accertato un rendimento nullo in ditionato quando si elettrolizzano soluzioni di solfito con anodo platinato e quindi in seguito alla platinatura stessa polarizzato catodicamente: a questo elettrodo si ha anche sempre un potenziale anodico inferiore a quello che si ha al platino liscio ed inferiore di quel tanto che basta perchè non si possa avere formazione di ditionato ma si abbia invece la completa ossidazione a solfato. La presenza di fluoro-ioni che secondo il Müller eleva il potenziale anodico e per conseguenza favorisce nel caso del platino liscio la formazione di ditionato, non è sufficiente, sembra, nel caso dell'anodo platinato a rialzare il potenziale al valore necessario perchè ditionato si possa formare; questo almeno nelle condizioni di elettrolisi studiate da noi.

Chimica. — *Azione del reattivo di Grignard su alcune indolenine* (¹). Nota di G. PLANCHER e C. RAVENNA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Tra le numerose ricerche intorno alle reazioni di Grignard estese ai corpi più disparati di tutta la chimica organica, alcune riguardano le sostanze a funzione amminica.

L. Meunier (²) ha trovato che i composti misti organo-magnesici reagiscono sull'ammoniaca e sulle ammine in modo che un atomo d'idrogeno del gruppo amminico viene sostituito dal residuo — MgX mentre l'idrogeno o l'idrocarburo da cui proviene il composto viene rigenerato e si formano i complessi  $\begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} > N . MgX$ . Così l'anilina con  $C_2H_5MgBr$  dà etano e  $\begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ H \end{smallmatrix} > N . MgBr$ , ecc. Questi ultimi corpi, insolubili in etere, vengono decomposti dall'alcool nelle ammine primitive. Mostrò pure che questa reazione va nello

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria di Bologna e in quello di farmaceutica a Palermo.

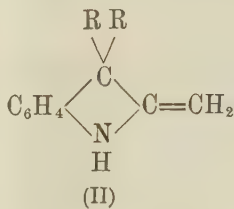
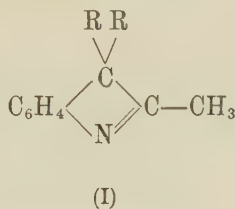
(²) C. r. d. l'Accad. d. Sciences, 136, 758-59. Bull. Soc. Chim. serie 3, 29, 314-15. Central Blatt. 1903, 1, 1024.





Mentre F. Sachs e L. Sachs (<sup>1</sup>), altrimenti operando, ottennero dalle chinoline i composti di addizione (Ch).RMgX, i quali per azione dell'acqua ridanno la chinolina.

In vista delle tautomerie che possono presentare le indolenine metilate nel posto  $\alpha$  (<sup>2</sup>)



ci sembrano interessanti alcuni risultati preliminari, da noi ottenuti da parecchio tempo, per l'azione del reattivo di Grignard su questi corpi, e che ci ripromettiamo di riprendere tosto in esame.

Quando si trattano la  $\alpha.\beta\beta$ -trimetilindolenina e la p-Bz-metil. $\alpha.\beta.\beta$ -trimetilindolenina in soluzione eterea col reattivo di Grignard, si ottiene un composto solido e se si è impiegato il joduro di metilmagnesio, riscaldando leggermente la massa, questa entra in ebollizione e svolge un gas infiammabile (metano). Decomponendo in seguito con acqua ghiacciata e con molta cautela il prodotto rimasto, si ottengono non già le indolenine primitive ma bensì le loro polimere bimolecolari.

Quindi in questa reazione, come si osserva in taluni casi (<sup>3</sup>) coi cloruri dei radicali acidi le indolenine sembrano comportarsi secondo la forma tautomerica di metilenindoline (II).

*Azione del bromuro di fenilmagnesio sulla  $\alpha.\beta\beta$ -trimetilindolenina.*

Il bromuro di fenilmagnesio fu preparato da grammi 9.8 di bromobenzolo e grammi 1,5 di magnesio in circa 20 cc. di etere. Quando tutto il magnesio fu sciolto si aggiunse la base diluita con etere a piccole porzioni e raffreddando con ghiaccio. Ad ogni goccia che cade si rende manifesta la reazione e la soluzione si intorbida e poi solidifica completamente. Dopo qualche ora la miscela, dopo breve riscaldamento, fu decomposta con acqua ghiacciata ed il prodotto solido ottenuto fu separato per filtrazione. La sostanza rimasta sul filtro fu esaurita con etere. L'estratto etereo fu svaporato a bassa temperatura a bagno maria ed in corrente d'aria. Rimase una massa cristallina

(<sup>1</sup>) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 3088.

(<sup>2</sup>) Rend. Soc. chim. di Roma 2, 152.

(<sup>3</sup>) Ciamician e Plancher, Gazz. chim. ital. 27, II, 396, 398, 400; Plancher, Gazz. chim. ital. 28, II, 36 e 356-359; Rend. Acc. Lincei 14, II, 36; A. Kanschegg, Monatsh. f. Chem. 26, 937 e 27, 253.

giallo-sporca che dopo successive cristallizzazioni dall'alcool si separò in cristalli di color giallo-chiaro che fondono in modo costante a 132°.

La sostanza così preparata sottoposta all'analisi dimostrò di avere la stessa composizione centesimale della base primitiva e di essere una sua polimera bimolecolare.

Analisi:

I gr. 0,2614 di sostanza diedero gr. 0,7918 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1948 di H<sub>2</sub>O  
 II gr. 0,2456 " " " cc. 18,4 di N (t = 12, p = 768)  
 e in cento parti

	Trovato		Calcolato per (C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N) <sub>2</sub>
	I	II	
C	82,61	—	82,94
H	8,34	—	8,23
N	—	8,99	8,83

Ne fu determinato anche il peso molecolare per via crioscopica

	Solvente: Benzolo (K = 51)	Peso molecolare (C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N) <sub>2</sub> = 318	
	concentrazione	abbassamento	Pm. trovato
I	1,1561	0,18	327
II	2,3017	0,36	326

Nell'alcool delle prime cristallizzazioni si sentiva l'odore di benzolo e di difenile. Si ottiene questa sostanza in quantità forse maggiore estraendola direttamente dal prodotto immediato della reazione.

*Azione del joduro di metilmagnesio sulla α.ββ.trimetilindolenina.*

Per poter meglio discernere, dato il comportamento della indolenina, differente da quello descritto da Busch per la benzilidenanilina, quale sorte seguisse il radicale unito al magnesio, fummo indotti a ripetere questa reazione col joduro di metilmagnesio.

Il joduro di metilmagnesio fu preparato da grammi 8,90 di joduro di metile e grammi 1,50 di magnesio in presenza di 20 cc. circa di etere. Al reattivo così preparato e raffreddato all'esterno con ghiaccio si aggiungono, goccia a goccia, 10 grammi di base diluiti in poco etere. Con fenomeni identici a quelli sopradescritti la miscela prima si intorbidava quindi ingiallisce. In seguito, riscaldandola lievemente, entra come in ebollizione, svolge un gas infiammabile con fiamma poco luminosa e che ha i caratteri del metano e seguita fino a che tutto si solidifica. Decomposta con acqua ghiacciata, fu estratta con etere. L'etere quindi fu scacciato a leggero calore in corrente d'aria. Il residuo si presenta come quello della reazione precedente ed egualmente trattato si riduce a fondere, come quello. a 132°. Gli è identico.



Analisi:

gr. 0,2080 di sostanza diedero gr. 0,6316 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1580 di  $\text{H}_2\text{O}$   
e in cento parti

	Trovato	Calcolato per $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N})_2$
C	82,82	82,94
H	8,50	8,23

Questa base sciolta in acido cloridrico molto diluito ed operando rapidamente si può riprecipitare in fiocchi; nella maggior parte dei casi invece, alcalizzando lo sciolto, si ottiene la base monomolecolare liquida. Riscaldando sopra il suo punto di fusione o distillata, dà la base liquida che è impossibile far cristallizzare anche seminandola di cristalli di base solida. Con acido nitroso in soluzione acetica dà l'ossima caratteristica della trimetilindolenina.

*Azione del joduro di metilmagnesio sulla  
p-Bz-metil- $\alpha,\beta$ -trimetilindolenina.*

Volemmo vedere se anche questa indolenina che si ottiene dalla p-tolilidrazina si comporta come la sua analoga. Infatti sul reattivo preparato con grammi 1,38 di magnesio e 8,21 di joduro di metile in presenza di circa 20 cc. di etere si versò nel solito modo la base (grammi 10). Anche in questo caso si ebbe un magma gialliccio che, svolgendo gas infiammabile, si solidificò. Venne decomposto con acqua ed estratto con etere. Dalla soluzione eterea si depositò per evaporazione un prodotto, cristallino solo in parte. Sottoposto a distillazione al vapor d'acqua passò nel distillato la base monomolecolare primitiva inalterata e restò nel pallone una sostanza gialla che, sciolta a caldo in etere di petrolio, cristallizzò per raffreddamento in cristalli giallo-chiari che ricristallizzati dall'alcool fondono a 111-112°.

Dalla sua analisi e dalla determinazione crioscopica si deduce che essa pure ha la formola bimolecolare



Analisi:

gr. 0,2064 di sostanza diedero gr. 0,6276 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1650 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
e in cento parti

	Trovato	Calcolato per $(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N})_2$
C	82,93	83,15
H	8,94	8,73

La determinazione del peso molecolare ha dato i seguenti numeri:

	Solvente: Benzolo (K = 51) concentrazione	Peso molecolare $(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N})_2 = 346$ abbassamento	Pm. trovato
I	1,3451	0,21	327
II	2,7736	0,43	329

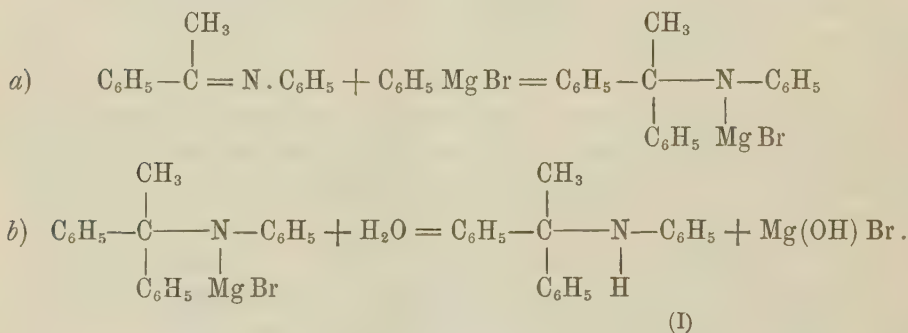
Questa base dimera si spolimerizza meno facilmente della sua omologa suddescritta, però trattata con acido nitroso dà l'ossima corrispondente alla base semplice.

*Azione del bromuro di fenilmagnesio sulla  
α-metil-ββ-dietylindolenina.*

Questa reazione procede come le precedenti; anche in questo caso ottenemmo una base solida. Però con rendimento scarso cosicchè non la potemmo purificare ed analizzare, a cagione anche della quantità limitata di indolenina su cui operammo.

Dubitando a tutta prima che la reazione procedesse in modo differente da quello osservato da Busch per la benzilidenanilina, a causa dell'impedimento che potesse arrecare il metile posto in α, e per metterci in identiche condizioni, tentammo l'azione del bromuro di fenilmagnesio sulla acetofenonanilide di Claisen.

La reazione nell'un caso doveva procedere così:



Se realmente il metile costituiva un ostacolo allora doveva ottenersi l'acetofenonanilide inalterata.

L'acetofenonanilide fu preparata con un metodo che il prof. Claisen alcuni anni fa ebbe gentilmente a comunicarci, e che crediamo non abbia ancora pubblicato. L'avemmo in buona quantità e pura.

Sul reattivo organomagnesiaco preparato da 2,31 grammi di magnesio e 14,9 di bromobenzolo in 20 cc. di etere versammo a poco a poco l'acetofenonanilide. Separammo nel solito modo un prodotto cristallino che si cristallizza dall'alcool e fonde a 94-96°. Non è ancora puro nè lo potemmo ancora purificare. In due analisi successive, su due prodotti di successiva purificazione si ottennero però numeri molto approssimati (1 % in meno pel carbonio) a quelli che si calcolano pel prodotto (I) della formola bruta  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}$ . Prova evidente che anche colla acetofenonanilide la reazione va nel senso indicato da Busch, e le ragioni per cui le indolenine agiscono in modo differente è da ricercarsi nelle ragioni dette sopra.

Vogliamo qui aggiungere che anche nelle indolenine pure, conservate a lungo si ha polimerizzazione, cosicchè il reattivo di Grignard attraverso a prodotti di addizione affrettterebbe questo processo, agirebbe cioè come un catalizzatore.

Sulla formola delle indolenine polimere crediamo utile pel momento non azzardare alcuna ipotesi, lasciando cioè impregiudicato se essa dipenda dalla formola indoleninica o dalla sua tautomera metilenindolinica; nell'un caso si avrebbe una tendenza simile a quella delle basi di Schiff, che però sono trimolecolari, e dipenderebbe dal collegamento azometino  $\text{—N=CH—}$ ; nel secondo potrebbe assomigliarsi ai polimeri dimolecolari della serie benzilica osservati da Nef.

Questo studio verrà tosto ripreso.

**Chimica.** — *Sopra alcuni seleniati* <sup>(1)</sup>. Nota preliminare di ENRICO RIMINI e GIOVANNI MALAGNINI, presentata dal Socio GIACOMO CIAMICIAN.

I sali ossigenati inorganici dell'idrazina a tutt'oggi noti non sono molti, e dobbiamo la loro conoscenza per la maggior parte alle ricerche di Curtius e suoi collaboratori, i quali prepararono e studiarono altresì parecchi sali doppi d'idrazina e di metalli pesanti.

Del gruppo dello zolfo, la bibliografia chimica registra soltanto il solfato acido e neutro d'idrazina, nè risulta che sia stato fatto mai alcun tentativo per ottenere i sali d'idrazina da altri acidi ossigenati di questo importante gruppo, quali il selenico ed il tellurico.

Ciò forse dipende dalla grande facilità colla quale questi due acidi vengono ridotti dall'idrazina a selenio e tellurio, tanto che per quest'ultimo acido la riduzione è quantitativa <sup>(2)</sup>.

Noi abbiamo tentato la loro preparazione, e per ora siamo riusciti ad ottenere un seleniato d'idrazina. Se si mescola una soluzione di cloridrato o di idrato di idrazina con una soluzione non troppo diluita di acido selenico, si forma un precipitato cristallino rossastro, perchè buona parte dell'acido selenico viene ridotta a selenio; riduzione che si va accentuando rapidamente in seno al liquido e che non si arresta neppure se si filtra rapidamente e si lava su filtro con alcool ed etere. Questo precipitato, posto in essiccatore al riparo della luce, diviene sempre più rossastro, va cioè lentamente decomponendosi, tanto che dopo pochi giorni la massa è quasi per intero costituita da selenio.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico centrale delle gabelle.

<sup>(2)</sup> Gutbier, Berl. Ber. 34, 2114.



Il procedimento, che nel miglior modo permette di ottenere il seleniato d'idrazina, è il seguente: Una molecola di acido selenico ( $d = 1,4$ ) diluita con due volumi di alcool ed un'altra di idrato d'idrazina (50 %) diluita con quattro volumi di alcool, raffreddate con ghiaccio pressochè a zero gradi vengono rapidamente mescolate in recipiente immerso in ghiaccio e versando la base nell'acido in modo che questo non venga a trovarsi in presenza di un eccesso d'idrazina.

Nella salificazione la temperatura si innalza di pochi gradi e si separa un precipitato che ha peraltro tendenza a colorarsi in roseo.

Si filtra subito alla pompa e si lava su filtro ripetutamente con alcool ed etere.

Il sale così ottenuto è poco stabile anche allo stato secco; riscaldato a poco a poco su lamina deflagra e se è in grande quantità esplode violentemente svolgendo in entrambi i casi vapori di colore rossastro.

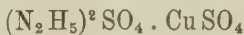
Noi non abbiamo alcun dato analitico sulla costituzione di questo sale, pur tuttavia non esitiamo a ritenere che sia un seleniato acido della seguente formola:



Esso è abbastanza solubile in acqua, le sue soluzioni reagiscono fortemente acide, sono poco stabili e da incolore a poco a poco si colorano in rossiccio, mentre va separandosi un precipitato dovuto a selenio. Ciò che soprattutto ci induce a ritenere che si tratti di un sale acido è la proprietà che esso ha di dare un seleniato doppio.

Come è noto per le interessanti ricerche di Curtius e Schröder, solamente il solfato acido d'idrazina, a differenza del solfato neutro, può dare solfati doppi che corrispondono ai sali doppi ammoniacali in cui l'ammoniaca è sostituita dal gruppo  $\text{N}_2\text{H}_4$  che funziona da monoacido.

Così mescolando soluzioni di solfato di rame e di solfato acido d'idrazina, si ottiene un precipitato cristallino bleu chiaro al quale Curtius e Schröder attribuirono la seguente formola di costituzione:



ma che secondo le ricerche di uno di noi <sup>(1)</sup> va così modificata:



Orbene la soluzione del nostro seleniato d'idrazina mescolata con una soluzione di seleniato di rame dà origine ad un precipitato che, per l'aspetto e per la minima solubilità, assomiglia in modo perfetto al solfato doppio di rame e di idrazina.

(1) E. Rimini, Atti della Reale Accademia dei Lincei [5], 14, I, pag. 390.

Esso è abbastanza stabile; ma non in modo assoluto perchè col tempo va sbiadendo di colore tanto che dopo quindici giorni da azzurro chiaro assunse un colore che ricordava quello del carbonato di nichel.

Anche di questo prodotto non abbiamo per ora dati analitici; ma posto l'isomorfismo che esiste tra i solfati ed i seleniati, molto probabilmente esso avrà la seguente costituzione:



È presumibile che si possano preparare altri sali doppi analoghi ai solfati doppi purchè la loro formazione sia così rapida da precedere la decomposizione della soluzione acquosa del seleniato d'idrazina. Così pure è presumibile si possano ottenere dei prodotti di addizione dei seleniati coll'idrazina, analoghi a quelli che Curtius e Schröder ottennero coi solfati.

Noi ci riserviamo di completare ed estendere queste ricerche che formeranno l'oggetto di una prossima Nota.

**Fisiologia vegetale.** — *Digestione e attività secretoria nell'albumine di Ricino* <sup>(1)</sup>. Nota di D. BRUSCHI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Van Tieghem <sup>(2)</sup> per il primo osservò che gli endospermi di *Ricinus communis* separati dall'embrione all'inizio della germinazione respirano e digeriscono i loro materiali di riserva, l'aleurona e l'olio. Notò anche che questi endospermi isolati continuano a crescere fino a prendere l'aspetto di una foglia cotiledonare.

Reynolds Green più tardi <sup>(3)</sup>, studiando la germinazione del seme di Ricino trova nell'albumine 3 enzimi: una proteasi che idrolizza le sostanze albuminoidi, una lipasi che saponifica l'olio in glicerina e acidi grassi; infine una chimosina o presame che coagula il latte, la cui azione nel seme di Ricino è ignota. Nel seme in riposo secondo Green non v'è traccia di amido sibbene di zucchero, non però glucosio, ma probabilmente saccarosio. I suddetti enzimi nel seme in riposo sono allo stato di zimogeni e passano allo stato attivo durante la germinazione. Anche Green nota che l'endosperma è vivo poichè, staccato dall'embrione e mantenuto in condizioni simili a quelle di germinazione, presenta i medesimi cambiamenti come in presenza dell'embrione.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia del R. Istituto Botanico di Roma.

(2) Ann. d. Scienc. natur. Botan. (6), IV, pag. 180 (1876).

(3) Philos. Trans., 1887, CLXXXVIII, pag. 57; Annals of Botany, IV, pag. 383 (1890). Green e Jackson, Proc. Roy. Soc., LXXVII. pag. 69 (1905).

Nicloux <sup>(1)</sup> insieme con altri, contrariamente a quanto aveva detto Green, non trova nell'albuma di Ricino una vera lipasi che saponifichi i grassi, ma la loro saponificazione dipenderebbe da azione propria del citoplasma, nel quale si differenzia una sostanza ch'egli chiama lipaseidina, la quale agirebbe in un mezzo debolmente acido con decorso simile a quello della lipasi; ma differirebbe da questa per molte proprietà.

Armstrong ha confermato <sup>(2)</sup> i dati di Nicloux, ma probabilmente la lipaseidina di Nicloux è semplicemente la prolipasi di Green che diviene attiva se riscaldata con acidi.

Mentre il ricambio materiale nell'albuma di Ricino durante la germinazione è noto nelle linee principali, rimane oscura la questione dello svuotamento.

Puriewitsch <sup>(3)</sup> tentò col metodo di Hausteen <sup>(4)</sup> anche lo svuotamento degli endospermi di Ricino staccati dagli embrioni in germinazione. Egli osservò che questi endospermi crescevano, ma non cedevano nulla al liquido che li circondava, sebbene essi digerissero le loro sostanze di riserva. Perchè Puriewitsch non ottenne emissione di sostanze dell'albuma isolato, mentre l'ottenne nelle medesime condizioni dagli endospermi amiliferi e cornei? Esso deve pure emettere qualcosa, giacchè vediamo i cotiledoni succhiarlo vivamente attraverso la loro epidermide che presenta tutti i caratteri di tessuto assorbente. Puriewitsch però non pensava che, in opposizione agli endospermi amiliferi e cornei, l'albuma oleoso è dotato di vitalità affatto normale in tutte le sue cellule e che quindi se emissione di sostanze ci può essere, essa non accadrà che in condizioni le quali determinino una secrezione nel vero senso della parola <sup>(5)</sup>. Dacchè sappiamo che gli endospermi amiliferi delle Graminacee sono costituiti in tutto o in parte di cellule morte, le quali non possono opporre ostacolo nelle sostanze disciolte che in esse si formano per l'azione di enzimi, il contrasto osservato da Puriewitsch non reca meraviglia.

La via logica da battere non è quella di Puriewitsch; si tratta piuttosto di stabilire, dal momento che l'albuma di Ricino è vivo, in quali condizioni esso secerne, cioè cambia autoregolatamente la permeabilità delle sue membrane plasmiche in modo da permettere l'esosmosi di questa o quella sostanza.

Per confrontare lo svotamento dell'albuma di Ricino separato dall'embrione e dai cotiledoni con l'andamento della digestione in presenza dell'embrione germinante, ho adoperato la stessa metodica applicata per le Graminacee <sup>(6)</sup>.

<sup>(1)</sup> Nicloux M. e Henri V., *Comptes Rendus d. soc. Biolog.*, 1904-1905; Urbain, Perruchon e Lançon, *Comptes Rendus*, 17 e 24 ottobre 1904.

<sup>(2)</sup> *Proc. Roy. Soc.*, LXXVII, pag. 81 (1905).

<sup>(3)</sup> *Jahrb. f. wiss. Botan.*, XXXI, 1 (1898).

<sup>(4)</sup> *Flora*, 1894, Supplemento, pag. 419.

<sup>(5)</sup> Cfr. Pantanelli, *Annali di Botanica*, III, pag. 113 (1905).

<sup>(6)</sup> *Rendiconti Accademia Lincei* (5), vol. XV, 2° sem. (1906).



I semi furono posti in soluzione di  $\text{CuSO}_4$  al 3 % per alcuni minuti per disinfettarli esternamente, quindi, privati dell'embrione e dei cotiledoni, con arnesi sterili, s'immersero di nuovo rapidamente in  $\text{CuSO}_4$  e poi si lavorarono bene in acqua sterilizzata. Fatto ciò si posero gli albumi su piattaforme di gesso sterilizzate, immerse in un liquido sterile la cui composizione variava secondo l'esperienza. Gli albumi posti sulle piattaforme non venivano fissati con alcun mezzo, ma ogni metà era solamente poggiata sul gesso per la superficie interna da cui era stato staccato il cotiledone.

Terminate le esperienze, i liquidi venivano esaminati chimicamente per vedere se contenessero sostanze uscite dagli albumi; si fecero anche prove di saponificazione e di idrolisi di questi liquidi per vedere se contenessero grassi neutri o acidi grassi liberi.

Da tutte le esperienze fatte ho potuto concludere che gli endospermi di Ricino da soli, tolti a semi non germinati, non sono capaci di iniziare l'autodigestione; ben altrimenti si comportano questi albumi se la germinazione è appena incominciata. Allora essi si svuotano anche se separati dall'embrione, e menano vita autonoma elaborando, consumando, eventualmente secernendo i loro materiali contrariamente a quanto afferma Puriewitsch.

Evidentemente l'albumi di Ricino per passare dallo stato di riposo allo stato di attività ha bisogno di una stimolo esercitato, a quanto pare, dall'embrione non appena è iniziato lo sviluppo. Ricevuto questo stimolo, anche se staccati dall'embrione, tenuti in condizioni simili a quelle di germinazione, gli albumi di Ricino sono capaci di accrescere e di digerire i propri materiali di riserva. Si ha diminuzione fortissima dell'aleurona e dei grassi con comparsa di amido, dapprima intorno ai nuclei, poi per tutta la cellula ed accumulo di zucchero in prossimità della parete cellulosa.

Gli albumi isolati di Ricino però non si svotano tant'oltre come quando sono in connessione con l'embrione, bensì le loro cellule muoiono con un contenuto protoplasmatico abbastanza ricco.

Siccome nella germinazione non si riscontra amido nell'albumi, è da ritenersi che i primi prodotti di digestione negli albumi isolati non siano amido, bensì zucchero; il quale non essendo assorbito dall'embrione venga a sintetizzarsi in amido, per impedire l'aumento di zucchero nelle cellule oltre la concentrazione tollerabile. In seguito l'amido scompare di nuovo, quando l'albumi ha consumato le riserve albuminoidi ed oleose.

I prodotti di decomposizione nell'autosvotamento sono lasciati uscire in parte dall'albumi e si ritrovano nel liquido esterno. Infatti qui comparisce glucosio, comparisce uno zucchero non riduttore (saccarosio) in quantità ancora maggiore, poi acido fosforico, calcio e magnesio, non però liberi, ma ancora in combinazione (probabilmente organica) che viene spezzata con alcali o meglio con acido diluito a caldo. Sembra quindi che tutta la sostanza dei globoidi possa venire secreta.

L'emissione dei detti materiali durante questo svotamento accade anche nell'acqua pura, ma è notevolmente influenzata da alcune sostanze.

Così in acqua e in acido fosforico assai diluito esce più zucchero che in altre soluzioni, mentre la glicerina e l'acido acetico fanno esosmire una maggior quantità di sostanza dei globoidi, l'acido acetico forse anche un po' d'olio, per lo meno, un etere grasso.

Il fosfato basico di calcio e di sodio e il carbonato d'ammonio, che dovrebbero favorire l'uscita di etere grasso per la loro azione emulgente e saponificatrice, determinano invece una secrezione minore che la glicerina o i detti acidi.

Qui sorgono numerose questioni, dirette a stabilire le condizioni di secrezione da parte di questi endospermi oleosi, dalle quali dipenderà la nutrizione dell'embrione e che potrebbero condurre a schiarire il problema della diosmosi e del trasporto dei grassi; e spero di potermene occupare ancora. Per ora rimane stabilito che l'endosperma oleaginoso di Ricino si svota isolato dall'embrione solamente dopo che ha ricevuto da questo lo stimolo a vuotarsi, e allora esso però non solo si vuota benissimo, ma cede all'ambiente una piccola parte dei suoi contenuti, e che questa secrezione è favorita specialmente dalle sostanze che hanno parte nel ricambio dell'endosperma medesimo, quali l'acido fosforico, l'acido acetico e anzitutto la glicerina.

Con queste e colle precedenti ricerche, essendo riuscito a stabilire che nelle graminacee la vitalità delle cellule amilifere dell'albuma è mantenuta soltanto in piccolo grado in quei serbatoi che contengono una maggiore quantità d'albumina, mentre l'albuma ricco di proteina del Ricino è vivo e vegeta, ritengo che l'assenza o la presenza di vitalità negli albumi dipenda dalla qualità dei materiali di riserva e relativamente dalla natura degli enzimi necessari alla loro trasformazione in prodotti assimilabili.

Così nei serbatoi essenzialmente amiliferi, in cui si ha una sostanza morta, l'amido, per principale materiale di riserva, la quale per semplice idrolisi può dare un ottimo materiale assimilabile, il glucosio, non è necessario che il serbatoio conservi la vitalità delle sue cellule; tanto più che può esistere in esse un pro-enzima, che si conserva dopo la morte delle cellule, forse in grazia della sua costituzione chimica, che si allontana notevolmente da quella delle sostanze albuminoidi, di cui è costituito il protoplasma vivo.

Invece negli endospermi oleosi (Ricino), il cui materiale di riserva sono l'olio e l'albumina, è necessaria la conservazione della vitalità: 1° perchè l'olio nel seme in riposo non esiste come tale nella massa dell'albuma, ma bensì è così intimamente combinato con il protoplasma, che è necessaria l'attività di questo per separarnelo; 2° perchè, avvenuta pure la separazione del grasso dal protoplasma, esso non è assimilabile in questo stato che in piccola quantità dall'embrione, e si deve decomporre in acidi grassi liberi e

glicerina. L'enzima, la lipasi, che accelera questa saponificazione è per la sua costituzione assai affine alle albumine del protoplasma, e si altera rapidamente nella cellula morta. Lo stesso dicasi delle proteasi necessarie per la decomposizione delle proteine di riserva.

Seconda ragione per cui i serbatoi essenzialmente amiliferi non hanno bisogno per vuotarsi della vitalità delle proprie cellule, è quella della quantità di energia che è immagazzinata nelle sostanze del serbatoio stesso.

L'amido essendo un composto assai complesso, e relativamente ricco di ossigeno ha in sè l'energia per scomporsi con semplice idrolisi fino ad un composto molto più semplice direttamente assimilabile quale è il glucosio; mentre negli albumi oleosi, il cui olio si è con l'aiuto della lipasi decomposto in acido grasso e glicerina, nè l'acido grasso, nè la glicerina, possono alimentare direttamente la piantina crescente, ma devono essere trasformati in sostanze più complesse per essere assimilati, ed a ciò è necessaria dell'energia.

Così l'acido grasso che è relativamente povero di O si ossida in aldeidi e zuccheri per l'attività respiratoria della cellula, e la glicerina deve pure chiedere un po' d'energia alla respirazione del grasso per condensarsi in zucchero.

Ora, è noto che la respirazione dei grassi è possibile solo in cellule vive.

Infatti i semi con endospermi amiliferi germinano in ambiente privo di O, perchè ricavano energia dalla respirazione intramolecolare dei carboidrati, mentre i semi ricchi d'olio e di albumina non germinano in mancanza d'aria, anzi perdono anche la germinabilità.

Eguualmente vediamo che, anche in uno stesso albume, sono morte le cellule il cui materiale di riserva è unicamente l'amido o l'emiacellulosa, mentre si mantengono ancora vive le cellule che contengono anche una certa quantità d'albumina: porzione cornea glutinosa (frumentone).

### **Adunanza dell'Associazione internazionale delle Accademie tenutasi a Vienna dal 30 maggio al 1° giugno 1906.**

Il Socio G. DALLA VEDOVA, incaricato dalla Presidenza dell'Accademia di rappresentare i Lincei, insieme col Socio I. GUIDI, nelle riunioni del Comitato dell'Associazione Internazionale delle Accademie del 1906, riferisce sui lavori compiuti:

Ho l'onore di presentare all'Accademia il rendiconto delle adunanze tenute in Vienna dal 30 maggio al 1° giugno p. p. dal « Comitato » dell'*Associazione internazionale delle Accademie* <sup>(1)</sup>; adunanze nelle quali l'Acca-

<sup>(1)</sup> *Internationale Assoziation der Akademien: Bericht über die Tagung des Ausschusses der Internationalen Assoziation vom 30. Mai bis 1. Juni 1906 in Wien, Vienna Hof- u. Staatsdruckerei, 1906, pag. 26.*



demia nostra era rappresentata da due delegati, cioè dal Socio I. Guidi per la classe di scienze morali e da me per la classe di scienze fisiche.

Questo rendiconto reca i verbali ufficiali delle varie sedute, il cui duplice oggetto fu: 1° di esporre lo stato presente dei lavori commessi alle parecchie commissioni già costituite od approvate dall'Associazione stessa per la trattazione di argomenti speciali; 2° di studiare in via preliminare i nuovi bisogni e le nuove proposte da sottoporsi a discussione e deliberazione nell'Adunanza plenaria triennale che si terrà a Vienna nell'anno venturo. In questa Adunanza plenaria si procederà pure, come di regola, alla designazione dell'Accademia, cui sarà rimessa la cura e la presidenza dell'Associazione internazionale per il triennio 1907-08, 1908-09, 1909-10.

Nella prima seduta del Comitato il presidente prof. Suess riferì sul lavoro del Comitato centrale dell'Associazione e sulle proposte a questo pervenute dopo l'ultima conferenza:

un'altra Accademia domandò di essere accolta nell'Associazione internazionale, cioè l'Imperiale Accademia delle Scienze di Tokio; e il Comitato deliberò di accettare da parte sua l'aggregazione, salvo a chiederne per iscritto il gradimento a tutte le Accademie consociate;

si confermò nella misura usata il contributo annuo delle Accademie all'Associazione fino alla prossima Adunanza plenaria;

si deferì ad una commissione eletta fra i presenti di studiare le norme da osservarsi nei rapporti delle singole commissioni speciali coll'Associazione, e di presentare le sue proposte alla seduta prossima.

Questa Commissione riferì infatti nell'ultima adunanza generale del Comitato, tenuta il 1° giugno p. p., presentando due emendamenti, l'uno al § 12, l'altro al § 4 del vigente Regolamento dell'Associazione. Il Comitato deliberò all'unanimità di proporre l'approvazione degli emendamenti all'Adunanza plenaria dell'anno venturo.

Il giorno 30 maggio si tennero due sedute di classe. Nella classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, sulla quale soltanto tocca a me di riferire:

si diedero informazioni intorno ai lavori della *commissione speciale per ricerche sul cervello* e intorno alle norme da questa sancite per regolare il suo lavoro e i suoi rapporti coll'Associazione internazionale;

si riferì sulle modificazioni al Regolamento dell'Associazione internazionale proposte dalla *commissione degli studi sismici* nel Congresso di Francoforte dell'ottobre 1904 e si approvò all'unanimità di raccomandare all'Adunanza plenaria dell'anno venturo l'accettazione di queste proposte;

si approvò a maggioranza di raccomandare alla detta Adunanza plenaria la proposta della Società Reale di Londra di nominare una *commissione per l'unificazione della nomenclatura delle varie parti della superficie lunare*;

si approvò, all'unanimità dei votanti, con un'astensione, di chiedere alla Adunanza plenaria, in conformità ad una proposta della Società Reale di Londra, la nomina di uno dei tre membri del comitato esecutivo dell'*Unione internazionale per le ricerche solari*; e d'invitare la Società Reale di Londra a modificare la prima parte della sua proposta, che l'Associazione delle Accademie voglia « aderire » alla detta Unione internazionale per le ricerche solari;

si approvò all'unanimità di presentare nell'anno venturo anche la proposta dell'Accademia delle Scienze di Parigi di *fondare in diversi punti del globo stazioni meteorologiche coordinate*, colla raccomandazione che l'Adunanza plenaria internazionale accetti d'intervenire presso i varî Governi, perchè questi a loro spese provvedano a fondare nei rispettivi paesi le stazioni indicate dall'Accademia di Parigi.

## MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

L. MARINI. *Studio degli areometri per la misura della densità dell'acqua di mare*. Presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

## PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BLASERNA comunica che, in risposta al telegramma di felicitazione inviato a S. A. R. il DUCA DEGLI ABRUZZI per la sua ardita ascensione del RAVENZORI, il Duca ringraziava l'Accademia col seguente telegramma:

Presidente Accademia Lincei — Roma.

Grazie felicitazioni inviatemi che specialmente apprezzo.

LUIGI SAVOIA.

Il Presidente BLASERNA annuncia che inviarono ringraziamenti per la loro recente elezione, i Soci nazionali: CUBONI, NASINI, STEFANI; i Corrispondenti: DE LORENZO, DI LEGGE, GIGLIOLI, LO BIANCO, PIUTTI; i Soci stranieri: ERIKSSON, FISCHER, GILL, MICHELSON, RAMON Y CAJAL, WARMING.

Il Presidente dà il triste annunzio della morte del Corrispondente professore ERNESTO CESÀRO, mancato ai vivi il 12 settembre 1906, il quale faceva parte dell'Accademia sino dal 18 luglio 1895; e del Socio straniero prof. LUIGI BOLTZMANN, morto il 5 settembre 1906, il quale apparteneva all'Accademia sino dal 26 agosto 1895.

Il Presidente BLASERNA legge poscia la seguente Commemorazione del Socio BOLTZMANN:

« *Signori,*

« È una grave perdita che l'Accademia e la scienza hanno fatto, colla morte improvvisa dell'illustre nostro Socio straniero prof. Luigi Boltzmann, avvenuta il 5 settembre p. p.

« Luigi Boltzmann, dopo la morte di Kirchhoff e di Helmholtz, era considerato come il primo fisico teoretico della Germania.

« Egli lascia un numero enorme di lavori, tanto nel campo sperimentale quanto in quello matematico. Le principali sue indagini sperimentali sono dirette a verificare la teoria magnetica della luce di Maxwell, teoria di cui, fra i primi tedeschi, egli divenne fervente fautore e divulgatore. Le sue determinazioni delle costanti dielettriche di alcuni gas e dello zolfo cristallino sono condotte da maestro. Da concetto consimile sono ispirate le sue ricerche sui raggi elettromagnetici. Anche i suoi lavori sulle vibrazioni delle canne, fatti in unione al prof. Töpler, meritano particolare menzione.

« Ma dove egli si fece specialmente ammirare, fu nel campo teoretico. Egli maneggiava lo strumento matematico con singolare perizia e si manteneva in pari tempo in stretto contatto col significato fisico delle sue speculazioni. Sono rimarchevoli i suoi lavori sul secondo principio della Termodinamica e sull'Entropia, nei loro rapporti colla teorica cinetica. Con tale argomento egli incominciò la sua vita scientifica e non se ne staccò più. E vanno ricordate anche le sue ricerche teoriche sulla elettro- e magnetostriazione, sulla elasticità susseguente, sull'effetto Hall, sulla termoelettricità e sulle oscillazioni hertziane.

« Luigi Boltzmann fu fautore convinto del concetto atomico-molecolare e lo difese con la più grande vivacità, specialmente contro l'illustre fisico prof. Mach, il quale dalla sua cattedra di storia della filosofia a Vienna insegnava la continuità della materia. Le sue lezioni sulla teoria cinetica dei gas sono ormai un lavoro classico. Anche i suoi libri sulla teoria di Maxwell e sulla Meccanica sono rimarchevoli per profondità di vedute e per la loro novità.

« Tenne delle conferenze originalissime e piene di brio, e come insegnante fu sempre di rara efficacia. Notevolissimo polemista, era molto temuto nei Congressi, ove lo si vide con meravigliosa rapidità afferrare subito una questione nuova e scoprirne il lato debole.

« Luigi Boltzmann nacque a Vienna il 20 febbraio 1844; fu, sotto la direzione di Stefan, assistente all'Istituto fisico di quella città nel 1867, poi professore di fisica teoretica a Gratz nel 1869, di matematica a Vienna nel



1873, poscia di fisica sperimentale a Graz nel 1876; passò poi a Monaco nel 1889, ritornò a Vienna nel 1894, andò a Lipsia nel 1900, per restituirsì nuovamente a Vienna nel 1902 ove rimase fino al giorno della sua morte.

« Appartenne alla nostra Accademia fin dal 1895, come Socio straniero.

« Come la sua carriera anche la sua vita intellettuale e morale fu mossa e singolare. E furono appunto queste singolarità che lo trassero a fine violenta.

« Fu uomo di alta mente, che padroneggiava con uguale facilità le più alte ed astruse concezioni fisiche, le finezze dell'alta analisi, le difficoltà sperimentali in campi fino allora non coltivati; egli maneggiava la penna in modo vibrato e tutto suo. Era pure un eccellente musicista.

« E se anche, nella straordinaria sua produttività, non rimarranno acquisiti alla scienza tutti i suoi concetti, è certo che il suo nome apparirà sempre con una aureola di luce vivissima, che le ombre non riusciranno ad offuscare. Tale è l'uomo che abbiamo perduto ».

---

Per le disposizioni dell'art. 6° dello Statuto accademico, e per compiuto sessennio di carica dei Soci CERRUTI e GRASSI, la Classe procede alla elezione del Segretario e del Segretario aggiunto. Il risultato della votazione è il seguente:

Elezione del Segretario: Votanti 16. MILLOSEVICH voti 13; GRASSI 2; schede bianche 1. Eletto MILLOSEVICH.

Elezione del Segretario aggiunto: Votanti 16. GRASSI voti 13; STRÜVER 2; PIROTTA 1. Eletto GRASSI.

La Classe deliberò inoltre all'unanimità un voto di ringraziamento al Segretario uscente senatore prof. CERRUTI, che per tanti anni e con tanto zelo prestò l'opera sua efficace a vantaggio dell'Accademia.

## PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario CERRUTI presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Corrispondenti BERLESE, PASCAL, RAJNA, dai Soci stranieri HELMERT, PFLUEGER e dal prof. HELLMANN. Richiama inoltre l'attenzione della Classe sui volumi 17° e 18° delle *Opere di Galileo Galilei*, sul tomo 4° delle *Opere matematiche di F. Brioschi* e sul vol. 5° contenente i *Risultati scientifici della spedizione polare norvegese, 1893-1896*.

Il Socio KOERNER, per incarico del Ministero di Agricoltura a Bruxelles, fa omaggio di una pubblicazione relativa alla partecipazione del Belgio all'Esposizione di Milano.

## CORRISPONDENZA

Il Segretario CERRUTI dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia delle scienze di Lisbona; l'Accademia delle scienze di Nuova York; la R. Accademia irlandese di Dublino; la Società Reale di Londra; la Società Reale di Vittoria; la Società fisico-medica di Erlangen; la Società zoologica di Tokyo; le Società geologiche di Manchester e di Ottawa; il Museo Britannico di Londra; il Museo di storia naturale di Nuova York; l'Istituto Smithsonian di Washington; la Reale Scuola Navale di Genova; gli Osservatori di S. Fernando e di Uccle e l'Università di Cambridge.

---

## OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

*presentate nella seduta del 4 novembre 1906.*

- ALBERTOTTI G. — Contributo allo studio di una forma benigna di Cheratomicosi aspergillina. (Memoria presentata alla R. Accad. di Scienze, Lett. ecc. in Modena, 30 giugno, 1906). Modena, 1906. 4°.
- Associazione fra gli utenti di caldaie a vapore nelle Provincie Napoletane. Rendiconto della settima riunione dei delegati delle Associazioni italiane. Napoli, 1906. 8°.
- BASSANI F. e GALDIERI A. — Sulla caduta dei proietti vesuviani in Ottaiano durante l'eruzione dell'aprile 1906. (dai Rend. della R. Accad. delle sc. fis. e mat. di Napoli, fasc. 7° e 8°, 1906). Napoli, 1906. 8°.
- BATTAGLIA M. — Tripanosoma Vespertilionis. (Ricerche fatte nel Labor. di Anatomia normale nella R. Univ. di Roma. Vol. XII, fasc. 1°). Roma, 1906. 8°.
- BERLESE A. — Monografia del genere "Gammasus" Latr. (dal Redia. Vol. III, fasc. 1°). Firenze, 1906. 8°.
- BERLESE A. — Sopra un'anomalia negli organi sessuali esterni femminei di *Locusta viridissima* L. (Dal Redia. Vol. III, fasc. 2°). Firenze, 1906. 8°.
- BILANCIONI G. — Di un reperto di midollo osseo in un polmone di coniglio. (dallo Sperimentale, Archivio di Biol. norm. e patol.). Roma, 1906. 8°.
- BILANCIONI G. — Sulla funzionalità e sullo stato anatomico delle ghiandole salivari in alcune infezioni acute. (Atti della Clinica Oto-rino-laringoiatrica della R. Univ. di Roma, 1906). Roma, 1906. 8°.
- BRIOSCHI F. — Opere matematiche. Tomo quarto. Milano, 1906. 4°.
- CABREIRA A. — Sur les Polynômes dérivés. (Mémoire présenté à l'Acad. des Sciences etc. de Toulouse). Toulouse, 1906. 8°.
- CASTELFRANCO P. — Nuove indagini nelle palafitte varesine. (dal Boll. di Paleontologia ital. Anno XXXII, n° 1-5). Parma, 1906. 8°.
- CHEESEMAM F. T. — Manual of the New Zealand Flora. N. Zealand, 1906. 8°.
- EIFFEL G. — Les observations météorologiques du Weether Bureau de Washington. (Bull. de la Soc. Astron. de France). Paris, 1906. 8°.
- ESCARD J. — Le carbone et son industrie. Paris, 1906. 8°.
- Esposizione universale di Milano — Regno del Belgio — Gruppo dell'Agricoltura. Lovanio, 1906. 8°.
- GALDIERI A. — Di una sabbia magnetica di Ponza. (Rend. della R. Accad. delle sc. fis. e mat. di Napoli, fasc. 4°, 1906). Napoli, 1906. 8°.
- GALDIERI A. — Sul Tetracarpon O. G. Costa di Giffoni nel Palermitano. (Rend. della R. Acc. delle Scienze fis. e mat. di Napoli, fasc. 5° e 6°, 1906). Napoli, 1906. 8°.
- GALILEI G. — Le opere. Edizione naz. Vol. XVII e XVIII. Firenze, 1906. 8°.
- GAUDRY A. — Fossiles de Patagonie. Étude sur une portion du monde antarctique. (Annales de Paléontologie, publ. sous la direction de M. Baule, 1906, fasc. III). Paris, 1906. 4°.
- GILL D. — Report on the Boundary Survey between Britisch Bechuanaland and German S. W. Africa, executed by Laffan, Wettstein and Doering, under the direction of. . . Berlin, 1906. 4°.
- GUERRINI G. — Di una proprietà meccanica del mussolo che si può chiamare *Potenza*. (dallo Sperimentale. Arch. di Biologia normale patologica. Anno LX, fasc. III). Napoli, 1906. 8°.



- GUERRINI O. — Sulla funzione dei muscoli degenerati III, IV. (dallo Sperimentale, Archivio di Biologia norm. e patol. LX, fasc. IV). Napoli, 1906. 8°.
- Harvard College Observatory — Telegraphic Cipher Code. Gerrish System. Cambridge, 1906. 8°.
- HELLMANN G. — Die Niederschläge in den Norddeutschen Stromgebieten. In drei Bänden. Berlin, 1906. 8°.
- HELMERT v. F. R. — Die Grösse der Erde Erste Mittheilung. (Sitzungsb. d. K. Pr. Akad. d. Wissensch.).
- HENRIKSEN G. — Sundry geological Problems. Christiania, 1906. 8°.
- Institute (Die physikalischen) der Universität Göttingen. Festschrift im Anschluss an die Einweihung der Neubauten am 9. Dezember 1905. (Herausg. v. d. Göttinger Verein, zur Ford. der angewandten Physik und Mathem.). Leipzig und Berlin, 1906. 4°.
- JATTA A. — Lichenes luti in Chili a. eb. G. I. Scott-Elliot, quos determinavit A. Jatta. (dal Malpighia. Ann. XX). Genova, 1906. 8°.
- LARGAIOLLI V. — Diaphanosoma brachyurum Liév. var. tridentinum mihi. (Sonderabd. aus dem Arch. für Hydrobiol. und Planktonkunde Bd. I. 1906). Stuttgart, 1906. 8°.
- LARGAIOLLI V. — Le Diatomee del Trentino. (dal Tridentum, fascicolo VIII, IX, X).
- LARGAIOLLI V. — Ricerche biolimnologiche sui laghi Trentini. I. il Lago di Lavarone. (Riv. mensile di pesca. Anno VIII, II, 1, z. 3). Milano, 1906. 8°.
- MOLTENI P. — Il Termo. Metallo che sta prima dell'Uranio e del Radio. Sesto S. Giovanni, 1906. 8°.
- NANSEN F. — The Norwegian North Polar Expedition, 1893-1896. Scientific Results. London, 1906. 4°.
- ORLANDO P. — Comitato pro Roma Marittima. Lettera aperta ai Signori Senatori del Regno. Roma, 1906. 8°.
- PAOLA G. (di) — Fenomeni elettrici nella eruzione del Vesuvio dell'aprile 1906. (Dal Boll. della Soc. di Naturalisti in Napoli, Vol. XX). Napoli, 1906. 8°.
- PASCAL E. — Sopra una proprietà dei determinanti Wronskiani. (Accad. R. delle Sc. di Torino, 1805-1906). Torino. 1906. 8°.
- PASCAL E. — Sulle matrici formate cogli elementi di un sistema covariante. (Atti del R. Ist. Veneto di scienze ecc. T. LXV. P. 2<sup>a</sup>). Venezia, 1906.
- PFLÜGER E. — Die Ausführungsbestimmungen zum Reichsfleischbeschaugesetz vom 30. Mai 1902, betreffend den Nachweis des Pferdefleisches, müssen schleunigst geändert werden. (Physiol. Labor. in Bonn). Bonn, 1906. 8°.
- PIETTE E. — VII Classification des sédiments formés dans les cavernes pendant l'âge du renne. (Extr. de l'Anthropologie, XV, aprile 1904). Paris, 1904. 8°.
- PIETTE E. — Conséquences des mouvements sismiques des régions polaires. Angers, 1902. 8°.
- PIETTE E. — Études d'Ethnographie préhistorique; VI. - Notions complémentaires sur l'Asylien. (Extr. de l'Anthropologie, XIV, Déc. 1903). Paris, 1904. 8°.
- PONZIO F. — Avvelenamento da sublimato per la via vaginale; Ricerche sperimentali. Messina, 1906. 8°.
- RAJNA M. — Sulle condizioni dell'Osservatorio della R. Università di Bologna e idee fondamentali per il progetto di una nuova specola, da stabilirsi sulla collina dell'Osservanza presso Bologna. Bologna, 1906. 8°.
- Report (Preliminary) of the State Earthquake Investigation Commission. s. l. 1906. 8°.
- Società Italiana per la fabbricazione di prodotti azotati ecc. Appendice n. 111. Risultati di alcune prove di concimazione con Calciocianamide. Roma, 1906. 4°.
- SORAUER P. — Experimentelle Studien über die mechanischen Wirkungen des Frostes bei Obst- und Waldbäumen. (Zeitsch. für wissensch. Landwirtschaft

- und Archiv des K. P. Landes-Oekonomie Kollegiums). Berlin, 1906. 8°.
- STEFANONI L. — La radiotelegrafia, l'inchiesta sulla Marina e una scommessa contro il telegrafo Marconi. Roma, s. a. 8°.
- TOGNOLI G. — Sulle forme differenziali a variabili, alcune dipendenti, altre indipendenti. (Annali di Mat. pura ed appl.). Milano, 1. a. 4°.
- Trabajos del Laboratorio de investigaciones biologicas de la Universidad de Madrid.
- (Continuacion de la Revista trim. microgr.). Tomo I-IV. Madrid, 1902-06. 8°.
- VIVANTI G. — Elementi della teoria delle funzioni poliedriche e modulari. (Manuale Hoepli). Milano, 1906. 16°.
- WAARD C. (de) — De uitvinding der Verrekijkers. Eine bijdrage tot de beschavingsgeschiedenis. S. Gravenhage, 1906. 8°.
- WARMING E. — Dansk Plantevaekst. I. Strandvegetation. København og Kristiania, 1906. 8°.

V. C.

